



**Universidade de Aveiro** Departamento de Química  
**Ano 2016**

**Ana Laura Frade Frade**

**Caracterização e controlo da reatividade da  
pasta ao sulfito**





**Ana Laura Frade Frade**

## **Caracterização e controlo da reatividade da pasta ao sulfito**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtuguin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e do Engenheiro António Fernando dos Santos Prates, Responsável do Departamento de Desenvolvimento e Qualidade da empresa CAIMA-Indústria de celulose S.A.





Dedico este trabalho à minha Família e aos meus  
Amigos mais próximos.





## o júri

### Presidente

Prof<sup>a</sup>. Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco  
Professora Auxiliar do Departamento de Química da  
Universidade de Aveiro

Eng<sup>o</sup>. António Fernando dos Santos Prates  
Responsável do Departamento de Desenvolvimento e Qualidade  
da empresa Caima – Indústria de celulose S.A.

Dr<sup>a</sup> Paula Cristina de Oliveira Rodrigues Pinto  
Doutora e Investigadora do Instituto de Investigação da Floresta  
e do Papel (RAIZ)







## Agradecimentos

No fim da realização deste trabalho quero agradecer ao Professor Dmitry pelo conhecimento científico transmitido, pela disponibilidade em ensinar e apoio. Ao Eng.<sup>o</sup> Prates agradecer pela oportunidade de contactar com o mundo real do trabalho, o desafio e a ajuda na resolução de problemas.

Quero agradecer à Dr.<sup>a</sup> Raquel Almeida por toda a ajuda e disponibilidade na execução dos trabalhos laboratoriais, ao Sr. Michael pela partilha de conhecimento e a todos os colaboradores da empresa Caima S.A. pelo bom ambiente de trabalho e alegria tanto no laboratório como fora dele.

À minha amiga de sempre, Diana, à Vânia, por todas as marmitas, à D. Helena, à Liliana e às pessoas que tornaram estes cinco anos maravilhosos a Celina, o Jorge, o Mickael, a Raquel e a Martinique um grade obrigado.

Um agradecimento muito especial à pessoa que me apoiou incansavelmente nesta fase, Joana Ferreira, por toda a amizade nos bons e maus momentos, coragem e confiança para nunca desistir, paciência em aturar o meu pior feitio e principalmente a ajuda prestada para levar a cabo este trabalho.

Por fim quero agradecer àqueles que tornaram tudo isto possível, os meus pais e o meu irmão, por todo o apoio, sacrifício e dedicação. Nunca me deixaram desamparada e sempre acreditaram em mim e por isso estou-lhes eternamente grata.



## Palavras-chave

Pasta solúvel, viscose, reatividade, método de *Fock*, filtrabilidade

## Resumo

A pasta solúvel é um tipo de pasta celulósica que possui um valor elevado de  $\alpha$ -celulose (entre 91 e 95%). Este tipo de pasta é usado na produção de celulose regenerada ou viscose, esta última por sua vez usada como matéria-prima na produção de diversos bens do nosso cotidiano, como a produção de fibras têxteis e celofane.

A reatividade, para além do teor de  $\alpha$ -celulose, é um parâmetro de extrema importância na caracterização da pasta solúvel, uma vez que, por estar diretamente relacionado com a acessibilidade da celulose aos químicos com que reage na produção de viscose, este parâmetro de qualidade fornece informação aos produtores se a pasta terá ou não o comportamento desejado aquando da sua utilização. Na Caima S.A., empresa dedicada exclusivamente à produção de pasta solúvel desde 2014, o estudo de reatividade da pasta é efetuado recorrendo ao método de *Fock*.

Com este trabalho, pretende-se estudar a adequação do método de *Fock* na determinação da reatividade da pasta solúvel, sugerindo eventuais melhorias ou alternativas ao mesmo, a relação existente entre a reatividade e os restantes parâmetros de qualidade através de uma análise de componentes principais (PCA) e, posteriormente, a relação deste parâmetro com respetivas condições processuais da pasta através de uma análise de mínimos quadrados parciais (PLS). Estas análises multivariável foram realizadas a uma base de dados contendo os registos históricos da empresa.

Através das análises PCA e PLS, verificou-se a ausência de qualquer relação entre a reatividade da pasta solúvel, os restantes parâmetros de qualidade e as condições processuais, o que contribuiu de modo inequívoco para questionar a fiabilidade do método de *Fock* em vigor. Assim, foram selecionadas 7 amostras distintas de pasta solúvel e realizados vários ensaios segundo este método, através dos quais se constatou a não repetibilidade do mesmo. Para algumas destas amostras os valores de reatividade obtidos, em relação aos já existentes na base de dados diferiram cerca de 30% e em ensaios duplicados diferiram em mais de 10%, corroborando a inconsistência e ausência de relação verificada nas análises multivariável.

No final, foram apresentadas e testadas outras metodologias para a determinação da reatividade, que passaram por modificações ao método de *Fock*, ensaios de expansão e absorção e filtrabilidade. Após a análise dos resultados obtidos, destacou-se uma forte relação positiva entre a filtrabilidade e a viscosidade intrínseca da pasta ( $R^2=0,9269$ ), relação esta que, em termos teóricos, era a mais expectável e, estranhamente, não surgia no método de *Fock*, contribuindo fortemente para a viabilidade desta metodologia.



**Keywords**

Dissolving pulp, viscose, reactivity, Fock test, filterability

**Abstract**

Dissolving pulp is a kind of pulp that has a high amount of  $\alpha$ -cellulose (between 91 and 95%). This type of pulp is used in the production of viscose or regenerated cellulose, the latter in turn used as raw material in the production of various goods of our daily lives, such as the production of textile fibers and cellophane.

The reactivity in addition to  $\alpha$ -cellulose content, is a parameter of great importance for the characterization of dissolving pulp, since, because it is directly related to the accessibility of the cellulose to chemical that reacts in the viscose production, this quality parameter provides information to producers if the folder or not have the desired behavior during use. In Caima S.A., a company dedicated exclusively to the production of dissolving pulp since 2014, paste reactivity study is performed using the Fock method.

This work is intended to study the adequacy of Fock method in determining the reactivity of dissolving pulp, suggesting possible improvements or alternatives to it, the relationship between the reactivity and the other quality parameters through a principal component analysis (PCA) and, later, the relationship of this parameter with respective process conditions of the pulp through an analysis of partial least squares (PLS). These multivariate analyzes were performed with a database containing historical records of the company.

Through the PCA and PLS analyzes, it was the absence of any relationship between the reactivity of dissolving pulp, the other quality parameters and the process conditions, which contributed unequivocally to question the reliability of the Fock method in force. Thus, we selected 7 different samples of dissolving pulp and conducted several tests with this method by which it was found not to repeatability of it. For some of these samples, the reactivity values obtained with respect to already existing in the database differ about 30% and duplicate tests differ by more than 10%, confirming the inconsistency and lack of verified relation in multivariable analyzes

In the end, were submitted and tested other methodologies for the determination of reactivity, which have undergone modifications to Fock method, expansion and absorption assays and filterability. After analyzing the results, we stood out a strong positive relationship between filterability and the intrinsic viscosity of the paste ( $R^2 = 0.9269$ ), a relationship that, in theory, was the most expected and, strangely, did not arise in Fock method, heavily contributing to the viability of this approach.



# Índice

Índice.....	xv
Índice de Figuras .....	xix
Índice de Tabelas.....	xxi
Nomenclatura .....	xxiii
Introdução .....	1
1. Revisão Bibliográfica.....	3
1.1. Matéria-prima: <i>Eucalyptus globulus</i> .....	3
1.1.1. Estrutura da <i>E. globulus</i> .....	3
1.1.2. Composição química da <i>E. globulus</i> .....	5
1.1.2.1. Celulose .....	6
1.1.2.2. Hemiceluloses .....	7
1.1.2.3. Lenhina .....	7
1.1.2.4. Extratáveis .....	9
1.2. Processo Produtivo da Pasta.....	9
1.2.1. Preparação da matéria-prima.....	9
1.2.2. Cozimento da madeira.....	10
1.2.2.1. Cozimento ao sulfito ácido.....	10
1.2.2.2. Preparação do licor de cozimento.....	11
1.2.2.3. Descrição do processo de cozimento.....	12
1.2.2.4. Química do cozimento.....	13
1.2.3. Branqueamento da pasta.....	15
1.2.3.1. Extração alcalina (E) .....	16
1.2.3.2. Oxigénio (O).....	16
1.2.3.3. Peróxido de Hidrogénio (P).....	18
1.2.4. Produção da viscose .....	18
1.3. Métodos de análise da pasta .....	19
1.3.1. Reatividade da pasta solúvel .....	20
1.3.1.1. Método de <i>Fock</i> .....	22

1.3.1.2. Filtrabilidade .....	23
2. Procedimentos .....	25
2.1. Teor de massa seca .....	25
2.2. Método de <i>Fock</i> e método de <i>Fock</i> modificado .....	25
2.3. Expansão e Absorção .....	27
2.4. Filtrabilidade .....	27
2.5. Análise Multivariável .....	28
2.5.1. Análise PCA .....	28
2.5.2. Análise PLS .....	29
3. Análise e discussão de resultados .....	31
3.1. Perfil de reatividade da pasta segundo o método de <i>Fock</i> .....	31
3.2. Análise multivariável .....	33
3.2.1. Relação entre reatividade e parâmetros de qualidade, análise PCA .....	34
3.2.2. Relação entre a reatividade e parâmetros processuais, análise PLS .....	37
3.3. Reatividade .....	41
3.3.1. Método de <i>Fock</i> e <i>Fock</i> modificado .....	41
3.3.2. Expansão e Absorção .....	45
3.3.3. Filtrabilidade .....	46
4. Conclusões e sugestões de trabalhos futuros .....	51
Referencias bibliográficas .....	53
Apêndice .....	57
A. Exemplos de cálculo .....	57
A.1. Teor de massa seca .....	57
A.2. Método de <i>Fock</i> e <i>Fock</i> modificado .....	57
A.3. Expansão e absorção .....	58
A.4. Filtrabilidade .....	58
B. Tabelas de resultados .....	59
B.1. Perfil de caracterização .....	59
B.2. Análise Multivariável .....	59



B.2.1. Análise PCA .....	59
B.2.2. Análise PLS .....	62
B.3. Reatividade .....	65
B.3.1. Método de <i>Fock</i> e modificado .....	65
B.3.2. Expansão e Absorção .....	67
B.3.3. Filtrabilidade .....	68
C. Figuras auxiliares .....	69
C.1. Análise Multivariável .....	69
C.1.1. Análise PCA .....	69
C.1.2. Análise PLS .....	70
C.2. Reatividade .....	72
C.2.1. Expansão e Absorção .....	72
C.2.2. Filtrabilidade .....	75



# Índice de Figuras

Figura 1 – Produção de pasta celulósica no mundo, em 2013 [3].....	1
Figura 2 – Estrutura macroscópica de uma espécie madeireira folhosa [11].....	3
Figura 3 – Representação de um segmento do lenho de uma espécie folhosa e respectivas células constituintes [12].....	4
Figura 4 - Estrutura de uma célula de madeira: ML - lamela média, P - Camada primária, S1, S <sub>2</sub> e S <sub>3</sub> - Subcamadas da camada secundaria [5].....	5
Figura 5 – Estrutura molecular da celulose [10]. ....	6
Figura 6 – Percursos da lenhina, álcool p-cumarílico (H), álcool coniferílico (G) e álcool sinapílico (S) [17].....	8
Figura 7 – Esquema representativo do cozimento ao sulfito ácido efetuado na Caima S.A, incluindo a prensa de lavagem final (DPA-928) [24].....	13
Figura 8 – Reação de sulfonação da lenhina [5]. ....	14
Figura 9 – Reação de condensação da lenhina (adaptado de [5]). ....	14
Figura 10 - Esquema representativo do branqueamento efetuado na Caima S.A., onde se observa a existência de três estágios distintos (extração alcalina, oxigénio e peróxido de hidrogénio) [24]. ....	16
Figura 11 – Reações químicas envolvidas no processo de produção de viscosa [29]. ....	19
Figura 14 – Representação esquemática de cadeias de celulose.....	21
Figura 15 – Representação da disposição das unidades da celulose na celulose I, à esquerda, e da celulose II, à direita.....	21
Figura 12 – Perfil de reatividade da pasta, segundo o método de <i>Fock</i> utilizado na Caima S.A.. ....	31
Figura 13 – Perfil de viscosidade da pasta solúvel. ....	32
Figura 16 – Resumo geral da análise PCA aos parâmetros de qualidade. ....	34
Figura 17 – Gráfico de correlação de parâmetros de qualidade segundo a análise PCA.....	35
Figura 18 – Representação gráfica da influência das amostras no modelo PLS.....	37
Figura 19 – Resumo geral da análise PLS que relaciona a reatividade com variáveis processuais.....	38
Figura 20 – Representação gráfica do valor de reatividade da base de dados da empresa e dos métodos estudados, para cada amostra selecionada. ....	42
Figura 21 – Representação gráfica da $\alpha$ -celulose, R-10 e R-18 em função da reatividade determinada para uma concentração de NaOH de 12%. ....	43
Figura 22 – Representação gráfica do teor de pentosanas e massa solúvel em acetona em função da reatividade determinada para uma concentração de NaOH de 12%.....	44
Figura 23 – Representação gráfica da viscosidade em função da reatividade determinada para uma concentração de NaOH de 12%. ....	44

Figura 24 – Representação gráfica da absorção em função da expansão da pasta solúvel.....	45
Figura 25 – Representação gráfica de viscosidade em função da absorção da pasta solúvel. ....	46
Figura 26 – Amostra de pasta pelada e partida em pedaços muito pequenos .....	47
Figura 27 – Amostra de pasta pelada e partida em pedaços pequenos. ....	47
Figura 28 – Representação gráfica da viscosidade em função da filtrabilidade da pasta solúvel.....	49
Figura 29 – Representação gráfica do teor de pentosanas em função da filtrabilidade da pasta solúvel. .....	50
Figura 29 – Primeiro overview do programa na análise PCA. ....	69
Figura 30 – Segundo overview do programa na análise PCA. ....	69
Figura 31 – Terceiro overview do programa na análise PCA.....	70
Figura 32 – Overview da análise PLS realizada apenas aos parâmetros referentes ao cozimento. ....	70
Figura 33 – Overview da análise PLS realizada apenas aos parâmetros referentes ao estágio E. ....	71
Figura 34 – Overview da análise PLS realizada apenas aos parâmetros referentes ao estágio O.....	71
Figura 35 – Overview da análise PLS realizada apenas aos parâmetros referentes ao estágio P. ....	72
Figura 36 – Representação gráfica da $\alpha$ -celulose, R-10 e R-18 em função da expansão da pasta solúvel. .....	72
Figura 37 – Representação gráfica do teor de pentosanas e massa solúvel em acetona em função da expansão da massa solúvel.....	73
Figura 38 – Representação gráfica de viscosidade em função da expansão da pasta solúvel. ....	73
Figura 39 - Representação gráfica da $\alpha$ -celulose, R-10 e R-18 em função da absorção da pasta solúvel. .....	74
Figura 40 – Representação gráfica do teor de pentosanas e massa solúvel em acetona em função da absorção da massa solúvel. ....	74
Figura 41 – Representação gráfica da $\alpha$ -celulose, R-10 e R-18 em função da filtrabilidade da pasta solúvel. ....	75

# Índice de Tabelas

Tabela 1 – Processos ao sulfito e respetivas condições de processamento (adaptado de [6]).	11
Tabela 2 – Agentes de branqueamento (adaptado de[6]).	15
Tabela 3 – Excerto da base de dados utilizada na análise PCA, com amostras agrupadas por semelhança de parâmetros de qualidade, face à disparidade de valores de reatividade.	38
Tabela 4 – Excerto da base de dados utilizada na análise PLS, com amostras agrupadas por semelhança de parâmetros processuais.	39
Tabela 5- Resultados de reatividade segundo o método de <i>Fock</i> , e método de <i>Fock</i> modificado.	41
Tabela 6 – Resultados dos ensaios de filtrabilidade para ajuste do procedimento.	47
Tabela 7 – Resultados de filtrabilidade das pastas analisadas.	48
Tabela 8 – Resultados intermédios e valores do teor de massa seca das amostras analisadas na determinação do perfil de caracterização.	59
Tabela 9 – Valores intermédios e resultados de reatividade da determinação do perfil de caracterização.	59
Tabela 10 – Base de dados utilizada na análise PCA, referente aos parâmetros de qualidade.	59
Tabela 11 – Base de dados utilizada na análise PLS referente aos parâmetros de cozimento.	62
Tabela 12 – Base de dados utilizada na análise PLS referente aos parâmetros do estágio E e do estágio O.	63
Tabela 13 – Base de dados utilizada na análise PLS referente aos parâmetros do estágio O e estágio P.	64
Tabela 14 – Resultados intermédios e valores do teor de massa seca das amostras analisadas segundo o método de <i>Fock</i> original.	65
Tabela 15 – Resultados intermédios e valores do teor de massa seca das amostras analisadas segundo o método de <i>Fock</i> modificado.	65
Tabela 16 – Valores intermédios e resultados de reatividade das amostras analisadas segundo o método de <i>Fock</i> original.	66
Tabela 17 – Valores intermédios e resultados de reatividade das amostras analisadas segundo o método de <i>Fock</i> modificado.	66
Tabela 18 – Valores de reatividade das amostras selecionadas segundo os registos da empresa e valores médios do mesmo parâmetro para as análises realizadas segundo o método de <i>Fock</i> e o método de <i>Fock</i> modificado.	67
Tabela 19 – Valores intermédios e resultados de expansão das amostras analisadas.	67
Tabela 20 – Valores intermédios e resultados de absorção das amostras analisadas.	67

Tabela 21 – Valores intermédios e resultados dos ensaios realizados para afinar o método da Filtrabilidade.....	68
Tabela 22 – Valores intermédios e resultados de Filtrabilidade das amostras de pasta solúvel analisadas.....	68

## Nomenclatura

<i>Absorção</i>	Capacidade da pasta absorver a solução de hidróxido de sódio (%)
$C_{K_2Cr_2O_7}$	Concentração de dicromato ( $mol \cdot dm^{-3}$ )
$C_{Na_2S_2O_3}$	Concentração de tiosulfato de sódio ( $mol \cdot dm^{-3}$ )
<i>Expansão</i>	Capacidade da pasta expandir-se por absorção da solução de hidróxido de sódio (%)
<i>Filtrabilidade</i>	Capacidade de retenção da viscosa (s)
$h_{amostra\ inicial}$	Altura inicial da amostra (cm)
$h_{amostra\ final}$	Altura final da amostra (cm)
$n_{K_2Cr_2O_7}$	Número de moles de dicromato de potássico que reagirem com a celulose (mol)
$m_{amostra\ inicial}$	Massa da amostra inicial (g)
$m_{amostra\ seca}$	Massa da amostra seca (g)
$m_{cel\ regenerada}$	Massa de celulose regenerada (g)
$m_{NaOH\ absor}$	Massa de hidróxido de sódio absorvido pela pasta (g)
$M_{celulose}$	Massa molecular da celulose ( $g \cdot mol^{-1}$ )
$m_1$	Massa do clarificado contido no erlenmeyer de 150 mL (g)
$m_2$	Massa do clarificado contido no balão de fundo redondo de 250 mL (g)
$R_{Fock}$	Reatividade de Fock (%)
<i>TMS</i>	Teor de massa seca (%)
$t_i$	Tempo que demora a filtra i mL de viscosa (s)
$\Delta t_1$	Diferença entre o tempo que demora a filtrar 50 e 25 mL de viscosa (s)
$\Delta t_2$	Diferença entre o tempo que demora a filtrar 150 e 125 mL de viscosa (s)
$V_{K_2Cr_2O_7}$	Volume de dicromato (L)
$V_{Na_2S_2O_3}$	Volume de tiosulfato de sódio (L)
$V_{Total}$	Volume total da solução preparada (L)

$V_{Titulado}$	Volume de solução efetivamente titulada ( $L$ )
$Coz_{SO_2}$	Percentagem de dióxido de enxofre presente no licor de cozimento (%)
$Coz_{SO_2_{livre}}$	Percentagem de dióxido de enxofre livre presente no licor de cozimento (%)
$Coz_{MgO}$	Percentagem de óxido de magnésio presente no licor de cozimento (%)
$Coz_{Ácido}$	Massa de ácido utilizada num cozimento ( $ton$ )
$Coz_t$	Tempo da etapa de cozimento ( $min$ )
$Coz_{Kappa}$	Índice kappa de etapa de cozimento
$Coz_{SO_2}$	Quantidade de dióxido de enxofre da etapa de cozimento (%)
$Coz_{Hidromódulo}$	Razão entre a quantidade de ácido de cozimento e madeira do ( $Kg. ton^{-1}$ )
$Coz_T$	Temperatura da etapa de cozimento ( $^{\circ}C$ )
$EE_{NaOH}$	Carga de hidróxido de sódio do estágio E ( $kg. ton^{-1}$ )
$EE_{O_2}$	Carga de oxigénio do estágio E ( $kg. ton^{-1}$ )
$EE_{H_2O_2}$	Carga de peróxido de hidrogénio do estágio E ( $kg. ton^{-1}$ )
$EE_P$	Pressão do estágio E ( $bar$ )
$EE_T$	Temperatura do estágio E ( $^{\circ}C$ )
$EO_{NaOH}$	Carga de hidróxido de sódio do estágio O ( $kg. ton^{-1}$ )
$EO_{O_2}$	Carga de oxigénio do estágio O ( $kg. ton^{-1}$ )
$EO_{H_2O_2}$	Carga de peróxido de hidrogénio do estágio O ( $kg. ton^{-1}$ )
$EO_P$	Pressão do estágio O ( $bar$ )
$EO_T$	Temperatura do estágio O ( $^{\circ}C$ )
$EP_{NaOH}$	Carga de hidróxido de sódio do estágio P ( $kg. ton^{-1}$ )
$EP_{H_2O_2}$	Carga de peróxido de hidrogénio do estágio P ( $kg. ton^{-1}$ )
$EP_P$	Pressão do estágio P ( $bar$ )
$EP_T$	Temperatura do estágio P ( $^{\circ}C$ )



## Introdução

Atualmente, em Portugal, as atividades do sector da pasta e do papel contribuem fortemente para o crescimento económico do país. Na realidade, em 2013, Portugal foi o quarto maior produtor europeu da globalidade das pastas, cobrindo 6,3% da totalidade do mercado. Este sector obteve ainda uma taxa de cobertura das importações próxima dos 40%, e aliado a um forte investimento em instalações, tecnologia e investigação continua a expandir-se para fora da Europa [1,2].

O mercado das pastas branqueadas cresceu 2,5% em 2012 face ao ano precedente. A procura caiu na Europa Ocidental, nos Estados Unidos da América, Canadá e no Japão, destacando-se o crescimento noutras zonas geográficas como a China, cuja taxa de crescimento ascendeu os 10%. Mundialmente, Portugal compete com países como o Brasil, o Canadá, os Estados Unidos, o Chile, a Indonésia, países nórdicos da Europa ou a Rússia que são os principais produtores e exportadores de pasta celulósica. No gráfico da Figura 1 pode ser analisada a distribuição da produção de pasta por regiões do mundo, de um total de 179 milhões de toneladas produzidas em 2013 [2,3].

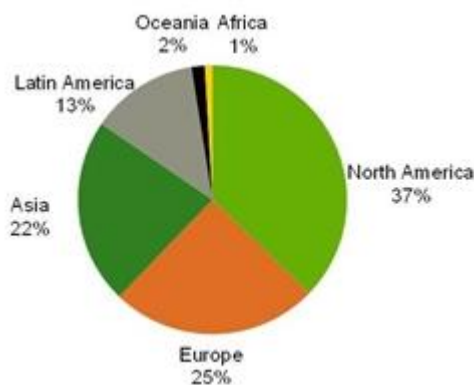


Figura 1 – Produção de pasta celulósica no mundo, em 2013 [3].

Nos últimos anos, essencialmente no sul da Europa, ocorreu uma grande expansão na produção de pasta celulósica a partir do eucalipto, mais concretamente a espécie *Eucalyptus globulus*, devido às suas excelentes propriedades em detrimento da produção de pasta a partir do pinheiro [4]. Estas pastas celulósicas podem ser classificadas em quatro categorias: químicas, semiquímicas, quimicomecânicas e mecânicas. As pastas químicas são usadas na produção de uma vasta variedade de produtos, desde o conhecido papel de impressão até à produção de derivados de celulose, como os nitratos de celulose, ésteres de celulose, éteres de celulose, acetatos de celulose e a viscose, que por sua vez

são aplicados em diferentes ramos industriais, por exemplo, a indústria têxtil, farmacêutica, pirotécnica, tintas, colas, vernizes, cosmética, alimentar, entre outras [5,6]. Atualmente, Portugal é o terceiro maior produtor europeu deste tipo de pastas a par com a Alemanha [3].

A Altri é um grupo de referência europeia na produção de pasta de eucalipto e na gestão florestal, sendo uma das mais eficientes da Europa. É constituída por três fábricas de pasta de eucalipto branqueada que juntas representam uma capacidade anual nominal de cerca de 900 mil toneladas. A gestão florestal é uma atividade central da empresa, que gere em Portugal cerca de 84 mil hectares de floresta certificada. A autossuficiência florestal é da ordem dos 30% e a Altri adquiriu ainda 50% da EDP Bioelétrica para, em parceria com a Energias de Portugal (EDP), produzir energia elétrica a partir de biomassa florestal [7,8].

Uma das empresas integrantes do grupo Altri é a Caima – Indústria de Celulose S.A., sediada em Constância, distrito de Santarém. É a única empresa em Portugal e das poucas na Europa a utilizar um processo de cozimento ao sulfito e é também pioneira na introdução de pasta branqueada de eucalipto do tipo *Total Chlorine Free* (TCF), ou seja, não recorre a cloro ou outros compostos clorados no processo de branqueamento da pasta, sendo este processo efetuado pela sequência E-O-P (extração alcalina-oxigénio-peróxido de hidrogénio). Com uma capacidade de produção de 115 mil toneladas de pasta por ano, a Caima S.A. exporta praticamente 99% do seu produto, grande parte deste destinado ao mercado asiático.[8,9].

Desde 2014, com o intuito de satisfazer nichos de mercado e ganhar competitividade, a Caima dedica-se exclusivamente à produção de pasta solúvel, esta última destinada atualmente à produção de celulose regenerada ou viscose. Para os produtores de viscose, empresas clientes, um dos parâmetros de qualidade crucias é a reatividade da pasta solúvel na medida em que esta fornece informação acerca da acessibilidade dos químicos às cadeias de celulose e, portanto, como é que a pasta se comportará aquando da sua utilização na produção do derivado celulósico em causa. Emerge assim a presente dissertação.

## 1. Revisão Bibliográfica

A secção que se inicia está dividida em três grandes tópicos. O primeiro foca-se na estrutura macroscópica e microscópica, na composição química e nos componentes celulares da matéria-prima, o *Eucalyptus globulus*. O segundo tópico incide na compreensão do processo produtivo da pasta solúvel, desde a preparação da madeira à conclusão da folha branqueada, seguindo-se a transformação desta em viscose. O terceiro e último tópico dedica-se à apresentação de métodos de análise da pasta solúvel, com especial foco no parâmetro de reatividade.

### 1.1. Matéria-prima: *Eucalyptus globulus*

A *Eucalyptus globulus* é uma espécie de eucalipto muito apreciada na produção de pastas celulósicas pois apresenta um período de crescimento curto (entre 10-15 anos), possui um elevado teor de celulose e um baixo teor de lenhina, o que a torna ideal para produção de pasta com elevado rendimento sem requerer um elevado consumo de agentes de cozimento, e as fibras possuem ótimas propriedades papeleiras.

#### 1.1.1. Estrutura da *E. globulus*

Macroscopicamente a *E. globulus*, bem como a maioria das espécies madeireiras, é constituída por casca, que por sua vez, é composta por ritidoma ou periderme e floema; câmbio; xilema, que por sua vez, é composto por borne e cerne; e medula, Figura 2 [10].

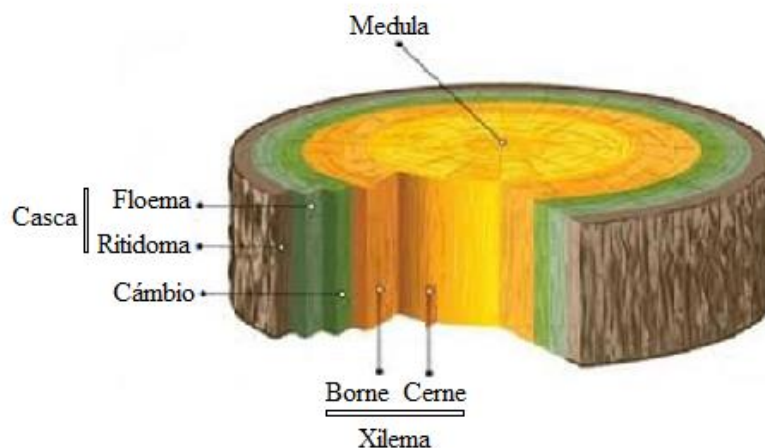


Figura 2 – Estrutura macroscópica de uma espécie madeireira folhosa [11].

A nível microscópico, as células de *E. globulus* estão localizadas no xilema e são classificadas de acordo com a função que desempenham. Estas células dizem respeito aos elementos de vaso, às células de parênquima e às fibras de libríforme [10].

Os elementos de vaso são células que providenciam o transporte de fluidos e garantem a comunicação intercelular através de minúsculos orifícios. A nível estrutural, os elementos de vaso são células ocas, largas e com paredes celulares finas. Como se dispõem no topo umas das outras, os elementos de vaso formam tubos longos que são os vasos. As células de parênquima garantem o transporte e armazenamento de nutrientes, são finas, pequenas e estão agrupadas em feixes que podem ser radiais (formando os raios lenhosos) ou axiais. As fibras são células mais robustas, alongadas, pontiagudas e de parede mais espessa e asseguram o suporte da árvore, Figura 3 [10].

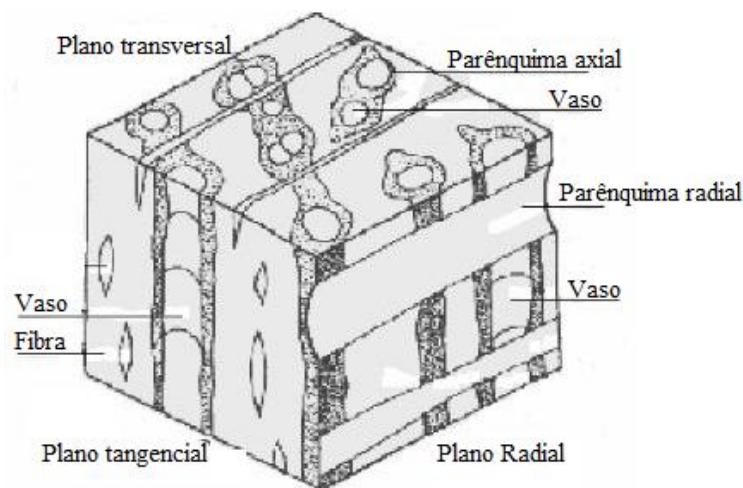


Figura 3 – Representação de um segmento do lenho de uma espécie folhosa e respetivas células constituintes [12].

Quanto à sua constituição, as células possuem uma parede celular que se encontra dividida em duas camadas: a camada primária (P) e a camada secundária (S). A camada primária é uma camada fina da parede celular e constituída, essencialmente, por polissacarídeos (celulose, hemiceluloses e pectinas) e lenhina, a camada secundária é a mais grossa da parede celular, é constituída por polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) e encontra-se dividida em três subcamadas: duas subcamadas finas (a subcamada externa S<sub>1</sub> e a subcamada interna S<sub>3</sub>) e uma subcamada mais grossa (S<sub>2</sub>). A lamela média (ML) encontra-se localizada no espaço intercelular, permite a ligação entre células e é composta, essencialmente, por lenhina, Figura 4 [5].

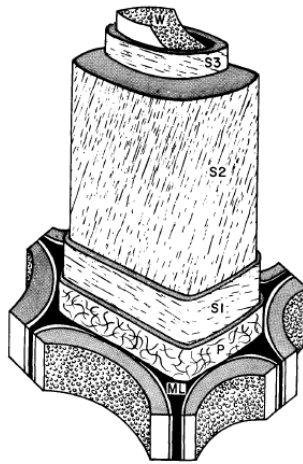


Figura 4 - Estrutura de uma célula de madeira: ML - lamela média, P - Camada primária, S1, S2 e S3 - Subcamadas da camada secundária [5].

### **1.1.2. Composição química da *E. globulus***

A composição química da madeira de determinada espécie, ou mesmo de determinada árvore, não pode ser definida com exatidão uma vez que varia com as diferentes partes da mesma (raízes, tronco, ramos e casca), com o tipo de lenho ou com as condições ambientais de crescimento (localização geográfica, clima, tipo de solo, etc.). No entanto, genericamente, podem-se considerar dois grandes grupos de componentes químicos da madeira: os componentes estruturais e os componentes não estruturais ou extratáveis. O primeiro grupo engloba as substâncias macromoleculares que constituem a parede celular de todas as madeiras e cuja remoção da parede celular implica a utilização de processos químicos ou mecânicos com elevada quantidade de energia que alteram fundamentalmente as propriedades das células. Tais macromoléculas são: a celulose, as hemiceluloses e a lenhina. Do segundo grupo, o dos componentes não estruturais, fazem parte as substâncias de massa molecular pequena como os extratáveis e substâncias minerais, vulgarmente designadas por cinzas, e que se encontram no lúmen das células e nos espaços vazios existentes na estrutura da madeira, podendo ser removidos pela utilização de solventes de polaridade adequada. Este grupo de componentes não estruturais é mais específico de cada espécie no que diz respeito ao tipo e à quantidade dos compostos que abrange.[13,14]

A madeira da *E. globulus* quimicamente é essencialmente constituída por 51,3% de celulose, 21,1% de lenhina, 19,9% de glucuronoxilana, 1,4% de glucomanana, 1,3% de extratáveis e 3,9% de outros polissacarídeos [6].

### 1.1.2.1. Celulose

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante da natureza, sendo o principal componente químico da *E. globulus*. É um homopolímero linear de massa molecular elevada, constituído por unidades de  $\beta$ -D-glucopirranose ligadas entre si através de uma ligação glicosídica entre os carbonos 1 e 4. Cada molécula de celulose possui um monómero terminal redutor e um monómero terminal não redutor. A ligação de duas unidades liberta uma molécula de água entre os grupos hidroxilo dos carbonos envolvidos e o seu grau de polimerização pode variar entre 7 000 a 15 000 unidades. O dissacarídeo resultante da ligação de duas unidades de D-glucopirranose denomina-se celobiose [5,15,16].

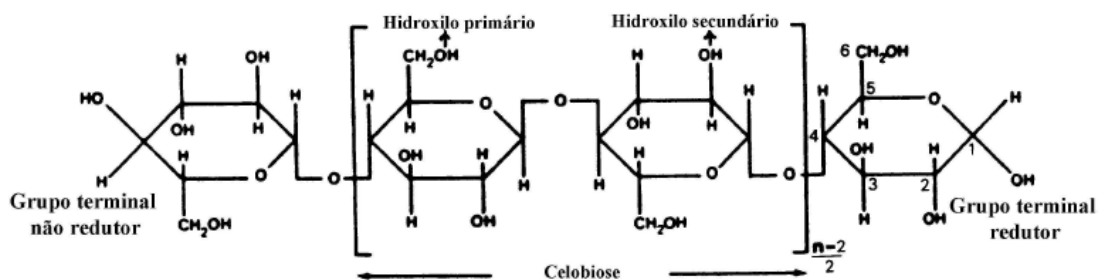


Figura 5 – Estrutura molecular da celulose [10].

Na superfície das cadeias de celulose, por cada unidade de glucopirranose existem três grupos hidroxilo que conferem tendência à molécula para formar ligações de hidrogénio inter e intramoleculares. Devido à existência destas ligações fortes e à sua estrutura, a celulose possui uma elevada tensão superficial e é insolúvel relativamente na maioria dos solventes. As cadeias de celulose agregam-se para formar as microfibrilas que possuem a particularidade de serem segmentadas uma vez que as zonas cristalinas alternam com as zonas amorfas. As zonas cristalinas apresentam cadeias de celulose se encontram perfeitamente ordenadas e paralelas entre si, formando um sistema uniforme de ligações fortes, ao contrário das zonas amorfas. As microfibrilas irão agrupar-se formando as fibrilas que, por sua vez, se agrupam formando as fibras celulósicas, que integram a parede celular. O grau de cristalinidade corresponde à proporção mássica de zonas cristalinas presentes na celulose, rondando na *E. globulus* os 68% [5,10,15].

#### **1.1.2.2. Hemiceluloses**

As hemiceluloses, ao contrário da celulose, são essencialmente heteropolissacarídeos, ou seja, são constituídas por mais do que um monossacarídeo. Estes monossacarídeos podem ser divididos em vários grupos, tais como pentoses, hexoses ou os ácidos urónicos, denominando-se os respetivos polímeros de hexosanas e pentosanas os quais apresentam ligações glicosídicas maioritariamente do tipo  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). O seu grau de polimerização é baixo, rondando 100 a 200 unidades, apresentam estruturas amorfas e em alguns casos até ramificadas [5,16].

As hemiceluloses mais abundantes da *E. globulus* são as glucuronoxilanas (15-25%), as glucomananas (1-4%) e as glucanas (<4,5%). Na *E. globulus*, as glucuronoxilanas são do tipo O-acetil-(4-O-metil- $\alpha$ -D-glucurono)-xilana. Esta xilana possui uma cadeia linear de  $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4)-D-xilopirranose e ramificações de ácido metilglucurónico (na forma de ácido 4-O-metilglucurónico, *MeGlc pA*) e grupos acetilo. Aproximadamente 1/3 das posições O-2 do *MeGlc pA* são substituídas por unidades de galactose ou glucose, tornando-se assim, pontos de ligação entre a glucuronoxilana e outros polissacarídeos. A razão molar entre as unidades de  $\beta$ -D-xilopirranose e os ácidos metilglucurónicos varia entre 1:1 a 5:1. O grau de polimerização da glucuronoxilana característica da *E. globulus* ronda os 160 [6,10,15].

#### **1.1.2.3. Lenhina**

Depois da celulose, a lenhina é o componente macromolecular mais abundante das células vegetais e representa cerca de 22% do peso seco da madeira de *E. globulus*. Este polímero complexo forma-se a partir da oxidação e sequentes reações de polimerização de três monómeros derivados do fenilpropano, sendo estes o álcool p-cumarílico (H), o álcool coniferílico (G) e o álcool sinapílico (S), encontrando-se ordenados do menos para o mais reativo, Figura 6, [14,15].

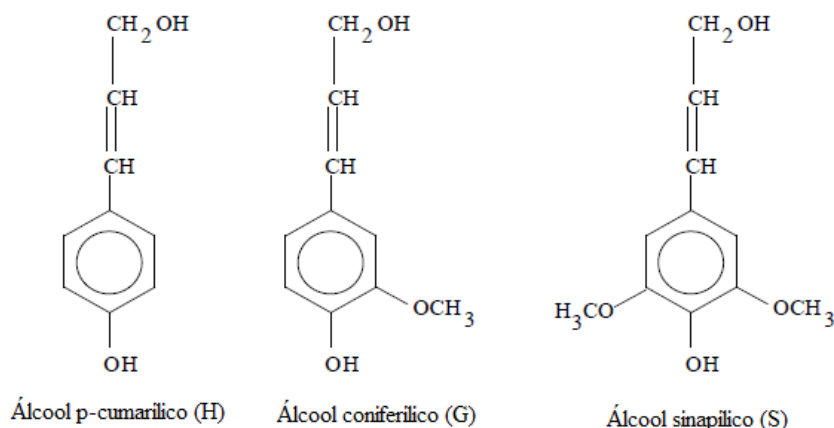


Figura 6 – Precursores da lenhina, álcool p-cumarílico (H), álcool coniferílico (G) e álcool sinapílico (S) [17].

A proporção dos diferentes monómeros existentes na constituição da macromolécula de lenhina depende do tipo de madeira. A lenhina de resinosas é, essencialmente, constituída por unidades G enquanto a lenhina das folhosas é, constituída por unidades G e S. A lenhina constituída por unidades H encontra-se mais comumente em plantas rasteiras [14,17].

As moléculas de lenhina têm um arranjo estrutural complexo e totalmente distinto dos polissacarídeos, consistindo num sistema aromático composto por unidades de fenilpropano ligados por grupos metoxílicos ou hidroxílicos. As ligações predominantes na constituição da lenhina são ligações do tipo éter ( $\beta$ -O-4) e ( $\alpha$ -O-4), que são facilmente quebradas. No entanto, a lenhina apresenta outras ligações como a ligação  $\beta$ -5, 4-O-5,  $\beta$ -1, ou a  $\beta$ - $\beta$ , 5-5 ou C-C, que são as ligações entre unidades aromáticas mais difíceis de quebrar. A abundância relativa destas ligações, também, varia de espécie para espécie, por exemplo, a lenhina das resinosas é mais condensada uma vez que possui mais ligações de unidades aromáticas que a lenhina das folhosas [5,18,19].

A lenhina é uma substância amorfa, tridimensional e, em média, isotrópica. Durante o desenvolvimento das células, a lenhina é o último componente estrutural a ser incorporado na parede celular, servindo de material agregador das fibrilas e das próprias fibras. Como resultado da sua estrutura química, a lenhina é um polímero rígido e duro com fortes ligações covalentes constituindo uma estrutura tridimensional que confere rigidez e coesão à parede celular e resistência à compressão à madeira [14].

A lenhina de *E. globulus* possui um elevado rácio entre unidades S:G:H (84:14:2) e as ligações predominantes são as  $\beta$ -O-4 as  $\alpha$ -O-4. Relativamente a outras espécies madeireiras, a deslenhificação da *E. globulus* não requer um grande consumo de agentes deslenhificantes durante o cozimento, dado que, o rácio de unidades S:G é elevado, as



ligações entre as estruturas são, essencialmente, ligações do tipo éter (como são menos condensadas, logo são mais fáceis de quebrar) e o teor de lenhina presente na madeira é baixo [10,19].

#### **1.1.2.4. Extratáveis**

Os compostos extratáveis podem ser de natureza hidrofílica ou lipofílica e representam cerca de 1,3% do peso seco da madeira de *E. globulus*. Estes compostos são particularmente importantes devido às suas propriedades fungicidas e reparadoras quando ocorre um dano na árvore. Uma vez que a sua composição varia de espécie para espécie, os compostos extratáveis permitem caracterizar quimicamente cada espécie de madeira [5].

Os compostos extratáveis são, essencialmente, compostos terpénicos, esteróis, ácidos gordos e compostos fenólicos ou polifenólicos, por exemplo, taninos. Comparativamente a outras espécies do género *Eucalyptus*, a *E. globulus* possui menor quantidade de compostos polifenólicos e ácidos gordos [10].

### **1.2. Processo Produtivo da Pasta**

Para a obter pasta celulósica a partir da madeira, esta terá de passar por várias etapas, desde à transformação dos troncos das árvores em pequenas aparas de tamanhos desejados, ao seu cozimento e posterior branqueamento. Nesta secção do trabalho serão descritos os vários passos que a madeira percorre até ser produzida a pasta.

#### **1.2.1. Preparação da matéria-prima**

Na preparação da matéria-prima, geralmente, a madeira começa por ser recolhida da floresta e é transportada para o parque de madeiras da fábrica onde será preparada para o cozimento. O objetivo desta fase é transformar a madeira em aparas, pedaços de madeira com dimensões específicas, que idealmente compreendem um comprimento entre 15 e 25 mm, uma largura a rondar os 20 mm e uma espessura entre 2 e 5 mm [6,18].

Inicialmente, os troncos ou toros são descascados por um processo de descasque a seco, que elimina algumas impurezas existentes e retira a casca da madeira, uma vez que esta possui um teor elevado de compostos extratáveis que influenciam negativamente a brancura da pasta final. A casca separada é, posteriormente, queimada para fornecer energia. De seguida, os toros seguem para o destroçador onde são reduzidos a aparas com tamanho uniforme, sendo a espessura das mesmas a dimensão mais importante na sua

produção pois, no caso de ser elevada, a penetração dos agentes de cozimento será mais difícil e, no caso de a espessura das aparas ser muito pequena, as fibras presentes serão mais curtas, prejudicando as propriedades mecânicas da pasta final e a correta circulação do licor de cozimento é impedida [6,18,20,21].

Posteriormente, as aparas obtidas são encaminhadas para a crivagem, onde, num crivo vibratório (retangular ou cilíndrico), são selecionadas. As aparas de grandes dimensões retornam ao destrojador, enquanto as aparas mais pequenas são queimadas, fornecendo assim mais energia ao processo. As aparas “boas” são armazenadas e estão prontas a serem consumidas no processo de cozimento. [6,20,21]

### **1.2.2. Cozimento da madeira**

Na produção de pasta as aparas são submetidas ao cozimento através do uso de químicos apropriados, a elevadas pressões e temperaturas. Este tipo de tratamento remove, como pretendido, a lenhina degradando e dissolvendo, no entanto, algumas estruturas de celulose e hemiceluloses, traduzindo-se num decréscimo indesejável do rendimento da pasta.

O cozimento ao sulfato (*kraft*) e o cozimento ao sulfito são os principais métodos de produção de pasta, sendo ambos viáveis do ponto de vista técnico-económico.

As principais vantagens do processo *kraft* residem no facto de produzir pastas com excelentes propriedades mecânicas, requerer tempos de cozimento curtos e ser possível a recuperação dos agentes de cozimento. No entanto, relativamente ao processo ao sulfito, o cozimento *kraft* dá origem a pastas com um teor de celulose inferior e mais escuras pelo que requer maior consumo de agentes de branqueamento.[6,17]

Na Caima é utilizado o cozimento ao sulfito ácido sendo, portanto, este apresentado em maior detalhe nesta seção.

#### **1.2.2.1. Cozimento ao sulfito ácido**

O processo de cozimento ao sulfito surgiu em 1857 em estudos feitos pelo químico norte-americano Benjamin Tilghman para amolecer e desfibrar madeira com ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ). No entanto, somente com  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , a pasta obtida não apresentava o resultado esperado, mas adicionando bases catiónicas obtinham-se melhores rendimento [6,18,20].

Comparativamente ao processo *kraft*, o processo ao sulfito apresenta as vantagens de produzir pastas celulósicas não branqueadas mais claras, tornando o branqueamento

das mesmas mais simples, mais rápido e com menor consumo de energia mecânica. No entanto este processo é preferencialmente aplicado a espécies vegetais folhosas, uma vez que quando usadas resinosas a recuperação dos agentes de cozimento é difícil e as propriedades mecânicas da pasta são mais fracas [20].

A utilização das diferentes bases depende do pH do meio. Em meio ácido, o cozimento ao sulfito é denominado de sulfito ácido (se o valor de pH considerado for extremamente baixo) ou bissulfito (se o valor de pH for mais elevado mas mantendo-se em meio ácido). Em meio neutro, o cozimento ao sulfito é denominado de sulfito neutro e, em meio alcalino de sulfito alcalino. Na Tabela 1, estão patentes os processos de cozimento e as respetivas gamas de pH, bases catiónicas, reagentes ativos e rendimentos típicos das pastas obtidas [6].

Tabela 1 – Processos ao sulfito e respetivas condições de processamento (adaptado de [6]).

Processo	pH	Bases alternativas	Reagentes ativos	Rendimento da pasta (%)
Sulfito ácido	1-2	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sup>+</sup> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	45-55
Bissulfito	3-5	Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sup>+</sup> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50-65
Sulfito neutro	6-9	Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	75-90
Sulfito alcalino	9-13	Na <sup>+</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>	45-60

Como já foi referido, o processo de cozimento usado na Caima S.A. é o sulfito ácido, e a base de cozimento utilizada é a base de magnésio.

#### **1.2.2.2.Preparação do licor de cozimento**

O licor de cozimento do processo sulfito é caracterizado pelo óxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) livre, isto é, na forma de H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ou SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O; pelo SO<sub>2</sub> combinado, na forma de ião bissulfito ou hidrogenossulfito (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>); e pelo SO<sub>2</sub> total, que representa a quantidade total de SO<sub>2</sub> presente no licor de cozimento [22].

Para a preparação do licor de cozimento, começa-se por oxidar o enxofre através de uma reação de combustão a 1000°C, gerando SO<sub>2</sub>. Na reação de oxidação, a quantidade de oxigénio deve ser muito bem regulada para garantir a oxidação completa do enxofre. No entanto, esta reação não deve ser muito extensa para evitar a formação de óxido sulfúrico (SO<sub>3</sub>), uma vez que, ao reagir com água, o SO<sub>3</sub> vai ser transformado em ácido sulfúrico, promovendo a indesejável degradação da celulose. De seguida, o dióxido de enxofre é rapidamente arrefecido até uma temperatura próxima de 200°C, impedindo que a reação de equilíbrio de SO<sub>3</sub> com água seja favorecida. Depois de arrefecido, o SO<sub>2</sub> segue para uma torre de absorção onde é transferido para uma corrente de água com a base de

cozimento. Inicialmente, ocorre a formação de ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) que, posteriormente, reage com a base de cozimento formando o bissulfito [6,18,20].

Assim, o licor de cozimento é composto por  $\text{MSO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  e  $\text{SO}_2$ , onde M corresponde ao metal presente na base de cozimento. O  $\text{SO}_2$  total é expresso em percentagem de  $\text{SO}_2$  e a sua quantidade pode ser determinada através de uma titulação com o iodeto de potássio. O  $\text{SO}_2$  livre também é expresso em percentagem de  $\text{SO}_2$ , determina-se fazendo uma titulação com hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), e diz respeito à soma entre todo o dióxido de enxofre verdadeiramente livre e metade do dióxido de enxofre combinado que se encontra na forma do bissulfito. O  $\text{SO}_2$  combinado obtém-se fazendo a diferença entre o  $\text{SO}_2$  total e o  $\text{SO}_2$  livre. [6,18,20].

A escolha da base alternativa depende de parâmetros como a qualidade e rendimento que se desejam para a pasta, a recuperação dos químicos utilizados no processo, a eficiência do processo e a impregnação do licor na pasta. A base de magnésio é a utilizada na empresa Caima S.A. por questões simultaneamente económicas e ambientais, uma vez que esta pode ser recuperada [20].

### **1.2.2.3. Descrição do processo de cozimento**

O processo ao sulfito ácido inicia-se com o encaminhamento das aparas para os digestores descontínuos, sendo a sua introdução efetuada por gravidade e a vácuo, de modo a favorecer o acondicionamento das mesmas. Posteriormente, é feita uma pré-vaporização onde todo o ar presente no interior das aparas é substituído por vapor, de forma a garantir uma impregnação uniforme da base de cozimento. No fim da pré-vaporização, o licor de cozimento entra no digestor até emergir as aparas, penetrando nas cavidades das mesmas e difundindo-se no seu interior [5].

A impregnação é um passo extremamente importante neste processo. Se o transporte de agentes de cozimento para o interior das aparas for deficiente, ocorrerão reações indesejáveis, catalisadas por iões  $\text{H}^+$ . Por exemplo, se a concentração de base não for suficiente para neutralizar o ácido sulfónico formado, então, o pH do licor de cozimento irá diminuir e as reações de condensação de lenhina e de decomposição do ácido de cozimento serão aceleradas. No final, as aparas tornam-se mais duras e mais escuras [5,17].

A penetração do licor de cozimento nas aparas depende do comprimento médio destas, do gradiente de pressão e da espécie madeireira. Por sua vez, a difusão dos agentes

de cozimento depende da sua concentração no licor e da área de secção reta dos poros disponíveis, sendo um processo relativamente lento [5,17].

O interior do digestor é aquecido recorrendo a um sistema de circulação do licor de cozimento através de um permutador de calor, até atingir temperaturas de aproximadamente 142°C. Aliado ao aumento da temperatura e da pressão, o licor contém um excesso de SO<sub>2</sub> livre, o que faz com que este seja absorvido pelas aparas com maior rapidez. O tempo de cozimento é longo, variando entre 3 a 4 horas.[23]

Posteriormente, o aquecimento é interrompido e diminui-se a pressão de forma gradual quando falta cerca de 1 hora para o final do cozimento. Esta interrupção permite recuperar o gás libertado, que será reutilizado num próximo cozimento. Do digestor é recolhida uma suspensão de pasta que é seguidamente descarregada para o *blow tank*, um processo contínuo onde ocorre a separação das fibras. Deste equipamento resulta uma pasta crua que passará por dois crivos onde os nós e a madeira crua são removidos. Finalmente, é removido o licor fino e recuperados os produtos químicos, na lavagem da pasta, seguindo-se a fase de branqueamento [23].

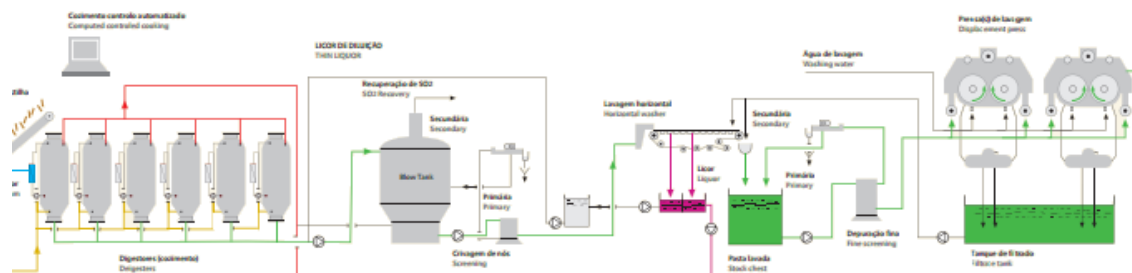


Figura 7 – Esquema representativo do cozimento ao sulfito ácido efetuado na Caima S.A, incluindo a prensa de lavagem final (DPA-928) [24].

#### 1.2.2.4. Química do cozimento

Aquando do cozimento da madeira ocorrem várias reações envolvendo a lenhina, a celulose e as hemiceluloses presentes na matéria-prima. As reações desejáveis são aquelas que degradam a lenhina e a tornam mais solúvel no licor de cozimento, em detrimento das reações que despolimerizam a celulose e, com isso, reduzem o rendimento da pasta.

No cozimento ao sulfito ácido, a pH extremamente baixo, o carbono  $\alpha$  (C- $\alpha$ ) das unidades fenólicas e não fenólicas da lenhina é sulfonado e as ligações  $\alpha$ -O-4 e  $\beta$ -O-4 são clivadas por adição do ião bissulfito, originando lenhossulfonatos. O carbono  $\alpha$  comporta-se como um carbocátion e reage logo com o ião HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> em solução. Esta reação leva à solubilização da lenhina sem que esta sofra alterações estruturais e sem que a massa

molecular diminua significativamente. Na Figura 8 está representado o mecanismo da reação de sulfonação [5,17].

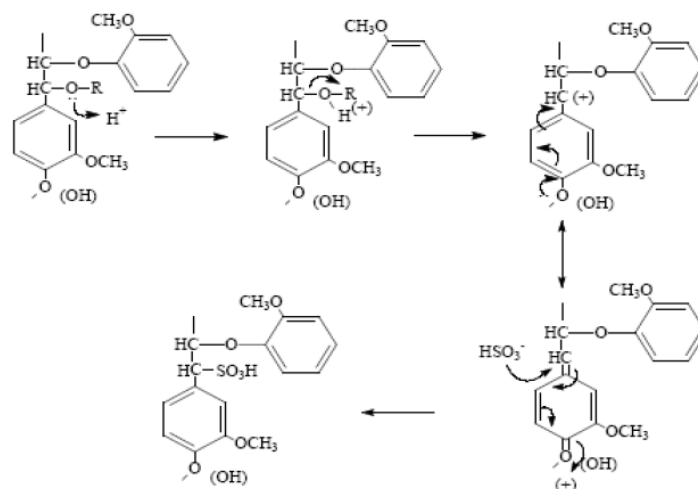


Figura 8 – Reação de sulfonação da lenhina [5].

Estas reações competem com a reação de condensação da lenhina, que consiste numa adição nucleofílica no carbono  $\alpha$  em que se formam ligações entre fragmentos de lenhina nas posições 1,5 ou 6. No final, a lenhina condensada possui maior peso molecular e é menos hidrofílica pelo que é menos solúvel no licor de cozimento, tornando a condensação uma reação indesejada. A Figura 9 mostra a reação de condensação da lenhina [5,17].

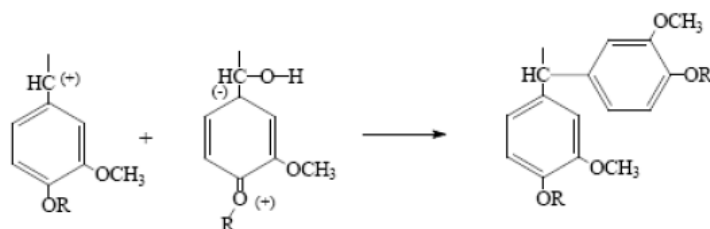


Figura 9 – Reação de condensação da lenhina (adaptado de [5]).

As hemiceluloses são os polissacarídeos que se degradam mais facilmente na medida em que possuem um baixo grau de polimerização e zonas amorfas. Relativamente à diferença entre resinosas e folhosas, a degradação de polissacarídeos, essencialmente hemiceluloses, é maior nas folhosas do que nas resinosas. Essa maior degradação das hemiceluloses das folhosas é explicada pelo facto das glucuronoxilanas, hemiceluloses mais abundantes das folhosas, possuírem um elevado teor de pentoses que são, essencialmente, xilanas que se degradam mais facilmente que as galactoglucomananas, que são as hemiceluloses dominantes nas resinosas [5].

### 1.2.3. Branqueamento da pasta

Na fase de branqueamento pretende-se remover seletivamente a lenhina residual e promover a brancura às fibras da pasta celulósica.

Os compostos cromóforos, responsáveis pelo amarelecimento da pasta, estão ligados aos grupos carbonilo da lenhina e podem ser eliminados de duas formas: branqueamento por preservação da lenhina ou branqueamento por remoção da lenhina. Como os próprios nomes indicam, o primeiro método consiste na conversão e estabilização dos compostos cromóforos sem que ocorra a remoção de lenhina, o segundo consiste na remoção deste polímero e consequente remoção dos compostos cromóforos. Os agentes de branqueamento dizem-se seletivos se degradarem os compostos cromóforos sem que ocorra uma perda significativa de celulose [18,20].

O processo de branqueamento das pastas é efetuado em diferentes estágios nos quais são utilizados agentes de branqueamento distintos, Tabela 2. Inicialmente, o branqueamento era efetuado com cloro elementar (C) e hipoclorito (H) devido ao baixo custo de produção destes agentes de branqueamento e por serem bons agentes deslenhificantes. No entanto, por motivos ambientais e de saúde pública, estes compostos deixaram de ser utilizados, surgindo as sequências *Elemental Chlorine Free* (ECF) e *Total Chlorine Free* (TCF). Atualmente, os agentes de branqueamento mais utilizados industrialmente são o dióxido de cloro, o peróxido de hidrogénio, o oxigénio e o ozono [20].

Tabela 2 – Agentes de branqueamento (adaptado de[6]).

Agentes de branqueamento	Estágio de branqueamento	Fórmula química
Cloro	C	Cl <sub>2</sub>
Dióxido de Cloro	D	ClO <sub>2</sub>
Hipoclorito de sódio	H	NaClO
Oxigénio	O	O <sub>2</sub>
Peróxido de hidrogénio	P	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Ozono	Z	O <sub>3</sub>
Ácido peracético	Paa	CH <sub>3</sub> COOOH
Quelante	Q	EDTA ou DTPA

Na Caima S.A. a sequência de branqueamento utilizada é TCF e é composta por três estágios: Extração alcalina (E), Oxigénio (O), Peroxido de hidrogénio (P), Figura 10 [8].

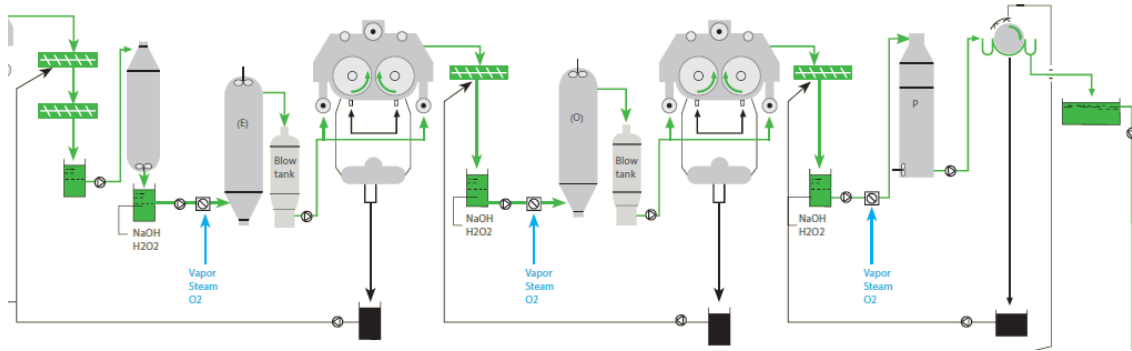


Figura 10 - Esquema representativo do branqueamento efetuado na Caima S.A., onde se observa a existência de três estágios distintos (extração alcalina, oxigénio e peróxido de hidrogénio) [24].

### 1.2.3.1. Extração alcalina (E)

O primeiro estágio de branqueamento após o processo de cozimento é o estágio de extração alcalina, estágio E. Este tem como objetivo extrair os produtos obtidos a partir da oxidação da lenhina através da neutralização dos grupos ácidos e dos grupos carbonilo que estejam presentes na pasta.

Tipicamente, os estágios de extração alcalina são colocados no início ou a seguir a estágios com agentes deslenhificantes. A presença de hidróxido de sódio permite a solubilização e dissolução da lenhina, remove os produtos cromóforos e promove a abertura das fibras para que estas sejam sujeitas ao tratamento efetivo no estágio de branqueamento seguinte.[20,25]

Este estágio é aplicado a pastas de média consistência (12-18%), compreende temperaturas que rondam os 100°C, um tempo mínimo de operação é de 1h e ocorrem a pH elevado. Após a passagem pelo estágio de extração alcalina, o pH da pasta deve rondar o valor de 10,8 uma vez que, se for inferior, a solubilização da lenhina será incompleta.[20]

### 1.2.3.2. Oxigénio (O)

O segundo estágio do branqueamento deste processo é o estágio O, bastante utilizado em alternativa a estágios com cloro, onde o agente de branqueamento é o oxigénio (O<sub>2</sub>). O O<sub>2</sub> utilizado é, normalmente, obtido a partir da separação criogénica do ar ou separação por adsorção [20].

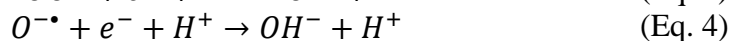
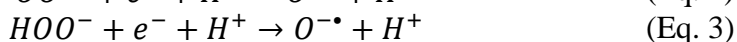
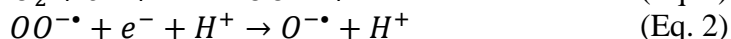
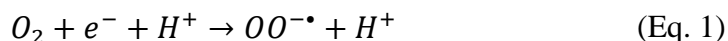
Esta etapa do branqueamento destina-se principalmente a pastas de média consistência (10-15%) a elevada consistência (20-30%), opera a uma pressão entre os 5 e os 6 bar durante 20 a 60 minutos, a uma temperatura que, à semelhança do estágio de



branqueamento anterior, ronda os 100°C e a um pH situado entre 9,5 e 11. Para prevenir a degradação de polissacarídeos é adicionado magnésio que funciona como agente protetor [18,20].

Ao longo deste estágio, o oxigénio será reduzido a  $\text{OH}^-$  por transferência de um eletrão em quatro passos sucessivos, (Eq. 1 à (Eq. 4, dos quais resultam produtos intermediários, como radicais peróxido ( $\text{HOO}^\bullet$ ), radicais hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) e peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). O oxigénio pode também reagir com um radical orgânico, originando assim, intermediários orgânicos. A formação de espécies reativas na deslenhificação da lenhina residual presente na pasta está relacionada com o pH. Se o pH for aproximadamente 9 existe formação de  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , se rondar 11,5 forma-se  $\text{HO}_2^-$  e se for um pouco mais elevado, cerca de 12, forma-se  $\text{O}^{\bullet-}$  [5,25].

É ainda de referir que na presença de metais de transição, como o manganês ou ferro, a reação de decomposição do oxigénio em radicais é catalisada, sendo então importante controlar o teor destes metais no licor de branqueamento. [6,17]



A deslenhificação por oxigénio processa-se em três passos consecutivos: a iniciação, que começa com o ataque do oxigénio ao grupo hidroxilo ionizado presente na unidade fenólica da lenhina ou a um átomo de hidrogénio que se encontra ligado a um carbono terciário da estrutura fenólica da lenhina; a propagação, onde o oxigénio se combina com os radicais orgânicos obtidos na iniciação originando hidroperóxidos e radicais de peróxidos orgânicos; e a terminação, que ocorre quando se combinam dois radicais. A deslenhificação pode ocorrer ainda com as espécies reativas obtidas a partir do oxigénio, que, inicialmente, atacam unidades fenólicas substituídas com grupos hidroxilo e quebram-nas obtendo-se ácidos dicarboxílicos insaturados.[5]

Contudo, a longa extensão da reação de deslenhificação pode levar à degradação dos polissacarídeos por *peeling* ou por degradação oxidativa. Na degradação oxidativa gera-se um grupo carbonilo no carbono 2 de uma unidade monomérica e quebra-se a ligação glicosídica através de eliminação  $\beta$ -alcoxi. [5,6,17]

### **1.2.3.3. Peróxido de Hidrogénio (P)**

No último estágio de branqueamento, estágio P, o agente de branqueamento utilizado é o peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) que, tipicamente, é produzido fora da unidade de produção de pasta celulósica e é armazenado em soluções com concentrações entre os 50 e os 70% que são diluídas antes de serem adicionadas à pasta celulósica [6,20].

O branqueamento de pastas químicas com  $\text{H}_2\text{O}_2$  é efetuado a pastas com consistências que rondam os 10%, à temperatura de 85-95°C, numa gama de pH de 9-11 e durante 2 a 4 horas. Normalmente são ainda adicionados aditivos estabilizadores de iões metálicos, como silicatos de magnésio ou agentes sequestrantes, com o intuito de estabilizar os iões metálicos de transição presentes na pasta evitando, deste modo, a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em radicais  $\text{HO}\cdot$ . Uma alternativa a estes aditivos é a introdução prévia a este estágio, de um outro com agentes quelantes em que são complexados os iões metálicos presentes [5,18,20].

O peróxido de hidrogénio inicialmente é convertido no seu anião ( $\text{HOO}^-$ ) que, uma vez que ataca nucleofilicamente as estruturas carbonilo da lenhina responsáveis pela geração de compostos cromóforos, é considerado a espécie ativa de branqueamento. O  $\text{H}_2\text{O}_2$  é considerado um agente de branqueamento efetivo mas não um agente deslenhificante efetivo.[5]

Novamente e à semelhança do estágio O, no estágio P os polissacarídeos podem ser degradados através da formação, em meio alcalino, de radicais livres,  $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{HOO}\cdot$  ou  $\text{O}_2\cdot^-$ . Estes, devido à sua baixa seletividade, reagem com a pasta por degradação oxidativa [5,26].

### **1.2.4. Produção da viscose**

A pasta solúvel é um tipo de pasta celulósica que possui um valor elevado de  $\alpha$ -celulose (no mínimo 91%). Se o teor de  $\alpha$ -celulose for inferior a 95%, a pasta solúvel é usada para a produção de celulose regenerada ou viscose, enquanto para teores superiores a 95% de  $\alpha$ -celulose, a pasta solúvel é usada na produção de acetatos, éteres e ésteres de celulose extremamente puros. O interesse na produção de viscose através de pasta solúvel aumentou bastante em 2011 devido à escassez e, consequente, aumento acentuado do preço do algodão nos mercados internacionais, tendo-se tornado desde então um processo competitivo [6,27,28].

Charles Cross e Edward Bevan, em 1892, produziram pela primeira vez viscose a partir da pasta solúvel. Neste processo começa-se por fazer reagir a pasta com NaOH

obtendo-se alcali-celulose e submete-se a um processo de mercerização que consiste no intumescimento das fibras levando assim à eliminação das zonas amorfas. Este passo é seguido de um pré-amadurecimento para que o grau de polimerização diminua substancialmente. Posteriormente, na fase de xantogenação, é adicionado dissulfureto de carbono ( $\text{CS}_2$ ) que irá reagir com a alcali-celulose gerando o xantato de celulose que é em seguida dissolvido pelo NaOH na presença de água e formando uma substância viscosa denominada de viscose [17,29]. Depois de obtida, a viscose é filtrada e segue para a fase de amadurecimento antes de ocorrer a eliminação dos grupos xantatos das cadeias celulósicas. Nesta fase, os grupos xantatos encontram-se uniformemente distribuídos ao longo das cadeias de celulose e são, por último, removidos num banho em ácido que contém sulfatos, na regeneração da celulose [17,29]. Na Figura 11 está presente de forma esquemática as reações envolvidas no processo de produção deste derivado celulósico.

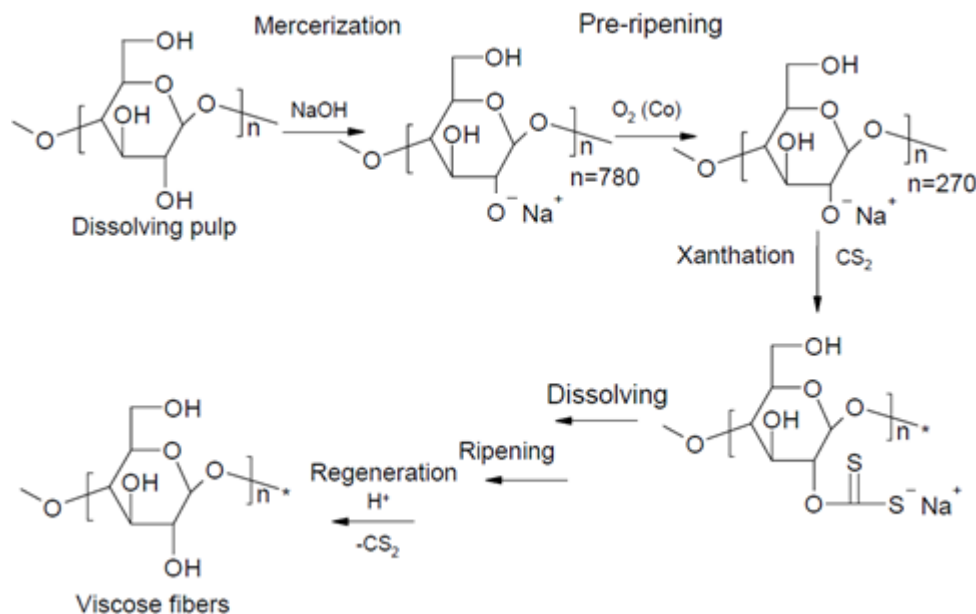


Figura 11 – Reações químicas envolvidas no processo de produção de viscose [29].

### 1.3. Métodos de análise da pasta

Os parâmetros de qualidade da pasta solúvel, destinada à produção de viscose, devem respeitar determinadas especificações. Estes parâmetros compreendem a viscosidade intrínseca, a reatividade que por ser o foco principal da dissertação será discutida em maior detalhe, as resistências alcalinas a 10 e 18% de NaOH, o teor de  $\alpha$ -celulose, o teor de lenhina, o teor de hemiceluloses ou pentosanas, o teor de extratáveis e a brancura [6].

A viscosidade intrínseca é um indicador da extensão das cadeias de celulose, isto é, do grau médio de polimerização e deve estar compreendida entre 450-550 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Caso seja superior, a pasta solúvel não deve ser usada na produção de viscose uma vez que pode originar o entupimento dos *spinnerets* e caso seja superior possuirá indesejavelmente fracas propriedades mecânicas [6,27,30].

As resistências alcalinas a 10 e 18% de NaOH são determinadas recorrendo à (Eq. 5 e (Eq. 6, respetivamente, e são dependentes dos valores de solubilidade. A solubilidade a 10% de NaOH (S10) permite quantificar o teor de hemiceluloses e de frações solúveis de celulose (como a β-celulose) de maior peso molecular, enquanto a solubilidade a 18% de NaOH (S18) permite determinar a quantidade de hemiceluloses de massa molecular reduzida [6,30,31].

$$S10 = 100 - R10 \quad (\text{Eq. 5})$$

$$S18 = 100 - R18 \quad (\text{Eq. 6})$$

A determinação do teor de α-celulose é efetuada através do método R-17,5, muito similar à determinação de R-10 e de R-18. Neste método a fração solúvel é, essencialmente, composta por β-celulose e γ-celulose, enquanto a fração insolúvel é composta por α-celulose. Assim, quanto menor forem os teores de β-celulose e γ-celulose, melhor será a pasta pois contém maior teor de α-celulose.[32]

O índice kappa permite estudar a extensão da deslenhificação da pasta solúvel através da determinação da quantidade de KMnO<sub>4</sub> 0,1N consumida por uma grama de pasta seca [20].

### **1.3.1. Reatividade da pasta solúvel**

A reatividade está relacionada com a capacidade dos três grupos hidroxilo de cada unidade monomérica constituinte da celulose reagirem, ou seja, relaciona-se com a acessibilidade dos químicos ao polímero, dependendo ainda da estrutura e morfologia da fibra. Na produção de viscose, a reatividade é usada para controlar os processos de mercerização e xantogenação [6].

O termo reatividade de pastas solúveis é frequentemente utilizado de diferentes formas sendo, por vezes, até equivalente a termos como, acessibilidade, rendimento ou processabilidade [6].

Em termos químicos a reatividade refere-se à capacidade dos reagentes acederem aos grupos hidroxilo livres da cadeia de celulose e formar ligações covalentes. Uma hipótese que tem vindo a ser discutida e estudada a partir da utilização de técnicas como raio-X e absorção de radiação polarizada infravermelha é a transformação da celulose da sua forma nativa, celulose I, em celulose II devido à remoção abrupta de água da pasta. A principal diferença entre estas duas formas da molécula é somente estrutural. Na Figura 12 está representada uma fibra de celulose com cinco cadeias, quatro paralelas e a central antiparalela às restantes. As moléculas de celulose I interagem entre si formando ligações hidrogénio, com um comprimento de 2,80 Å, Figura 13 à esquerda, por sua vez as moléculas de celulose II sofrem uma ligeira rotação privilegiando ligações de Van der Waals entre si, cujo comprimento ronda os 2,72 Å, Figura 13 à direita. Deste modo, a fibra de celulose II é termodinamicamente mais estável, logo menos reativa, uma vez que a cadeia antiparalela torna a fibra mais compacta e, conseqüentemente, menos acessível [29].

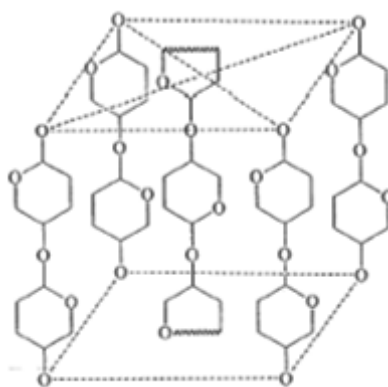


Figura 12 – Representação esquemática de cadeias de celulose.

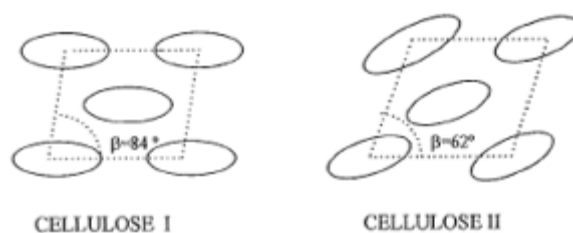


Figura 13 – Representação da disposição das unidades da celulose na celulose I, à esquerda, e da celulose II, à direita.

A acessibilidade por outro lado é a capacidade física dos reagentes alcançarem esses grupos hidroxilo superando as dificuldades de esterificação. Análises para a acessibilidade são métodos que envolvem ações absorventes como a porosimetria de mercúrio ou a retenção de água, enquanto, análises da reatividade são métodos que

envolvem reações químicas como o método de *Fock* ou o grau de substituição do xantato.[33]

Comparado com métodos como a sorção de iodo, o valor de retenção de água, a espectroscopia de massa (RMN) e o valor de filtrabilidade da viscosa (Kr), o teste de *Fock* é mais fácil de levar a cabo sob condições de laboratório convencionais [34]. No entanto, é de referir que têm sido efetuadas várias tentativas para aumentar a viabilidade do método de determinação do valor de filtrabilidade da viscosa, tendo sido, inclusive, desenvolvido um sistema em escala piloto. As principais características deste sistema incidem no facto requerer apenas pequenas quantidades de amostras de pasta, apresentar uma elevada precisão, ou seja, os desvios do coeficiente de filtrabilidade da viscosa inferiores a 10%, e ainda a capacidade de avaliar a filtrabilidade da viscosa num tempo relativamente curto [35].

#### **1.3.1.1. Método de *Fock***

Sinteticamente o método de *Fock* consiste em dissolver uma amostra de pasta num excesso de NaOH, onde a celulose dissolvida reagirá posteriormente com o sulfureto de carbono adicionado, sendo depois o excesso deste composto removido e a celulose regenerada com ácido sulfúrico [36].

Segundo um artigo publicado na Tappi, sobre a implementação do método de *Fock*, numa fase preliminar das experiências os resultados obtidos não eram consistentes, uma vez que quando conduzidos no mesmo laboratório sobre as mesmas condições e ao mesmo tempo, variavam desde 56,9% até 64,7% e o desvio para testes paralelos conduzidos a tempos diferentes era de 13%. Assim, foram introduzidos melhoramentos neste procedimento com o intuito de melhorar a fiabilidade dos resultados obtidos aquando da repetibilidade do teste. Tendo em conta que a reatividade de *Fock* é muito sensível à concentração de NaOH, ao teor de humidade, à temperaturas e à dosagem de CS<sub>2</sub> na xantogenação, as melhorias introduzidas incidem nestes parâmetros. O parâmetro mais crítico deste procedimento é a temperatura de xantogenação. Com o aumento desta variável a reatividade de *Fock* diminui significativamente, podendo esta diminuição ser justificada por quatro motivos: a volatilização do dissulfureto de carbono (CS<sub>2</sub>) é maior a temperaturas mais elevadas; a baixas temperaturas, o hidróxido de sódio pode intumescer a celulose a um alto nível, facilitando a difusão de CS<sub>2</sub> dentro da estrutura de celulose; a xantogenação ser uma reação exotérmica; e com o aumento da temperatura, mais subprodutos serão produzidos os quais competem com a reação de xantogenação

pelo consumo de CS<sub>2</sub>. Assim sendo, pela mesma fonte foram definidas as condições adequadas para a execução do teste de *Fock* sendo elas: uma temperatura e tempo de xantogenação de 19°C e 3h respetivamente, uma dosagem de CS<sub>2</sub> de 1,3 mL e uma concentração de NaOH de 9%(m/m) [34].

### **1.3.1.2. Filtrabilidade**

Os estudos e investigações existentes sobre métodos de filtrabilidade encontram-se ainda numa fase precoce, esta possivelmente associada à dificuldade de execução dos mesmos em condições de laboratório convencionais. Genericamente, a metodologia consiste em simular a produção viscosa por um processo semelhante ao descrito em 1.2.4 seguindo-se a filtração da solução formada [34].

Por comparação com o método de Fock, uma das conclusões principais a que se tem chegado é a fraca dependência que o método de filtrabilidade apresenta face às condições processuais utilizadas. Deste modo, torna-se difícil estabelecer qualquer comparação entre pastas produzidas por processos diferentes (por exemplo, processo *kraft* ou sulfito) com base neste teste. Somente como método interno de uma empresa, onde se pretenda retirar ilações acerca do comportamento de um tipo pasta para posterior utilização na produção de viscosa, esta metodologia poderá ganhar expressividade. Nestes casos, a implementação da filtrabilidade está relacionada com estudo da quantidade de sulfureto de carbono adequada para as características da pasta e adaptação das metodologias experimentais às condições locais [37,38,39]

Análises efetuadas pelo instituto More Research relativamente à distribuição do tamanho das partículas, para diferentes amostras de um tipo pasta, demonstraram que, em termos de filtrabilidade, quanto menos reativa é a pasta maior é a quantidade de partículas não dissolvidas, deixando transparecer uma forte relação entre este método e o grau de polimerização da celulose. Quanto maior for o grau de polimerização da celulose (maior viscosidade intrínseca), mais difícil se torna a solubilização da pasta o que, consequentemente se traduz num valor de reatividade menor. Outra das relações estudadas por Sixta prende-se com o teor de hemiceluloses da pasta, que quanto maior for menor será a reatividade da pasta apresentada e consequentemente maior o valor de filtrabilidade [37,38,40]





## 2. Procedimentos

Ao longo deste trabalho foram realizados vários ensaios a pastas previamente selecionadas de modo a determinar a reatividade das mesmas usando diferentes metodologias. Foram também realizadas duas análises multivariável com o intuito de relacionar os valores de reatividade determinados na empresa, desde o início do novo branqueamento, com os restantes parâmetros de qualidade, análise PCA, e com determinadas condições processuais, análise PLS. Nesta secção estão apresentados os procedimentos experimentais utilizados para a determinação da reatividade, e o raciocínio adotado para a realização das análises multivariável.

### 2.1. Teor de massa seca

O teor de massa seca é uma análise que se procede sempre a par de outras análises, de modo a determinar o peso real da amostra sem humidade associada.

De acordo com técnica de análise nº 52/01.03 da Caima-Indústria de Celulose S.A., desenvolvida na empresa, pesam-se duas amostras de pasta e colocam-se na estufa a 120 °C durante três horas. Passado esse período de tempo, deixam-se arrefecer num exsiccador e voltam-se a pesar. Por fim, colocam-se as amostras na estufa por mais uma hora e meia e repete-se o procedimento anterior. Caso não haja alteração do peso das amostras, podem considerar-se secas, e calcula-se o teor de massa seca recorrendo à (Eq. 7. A aplicação desta equação está demonstrada no Apêndice A.1..

$$TMS = \frac{m_{amostra\ seca}}{m_{amostra\ inicial}} \times 100 \quad (\text{Eq. 7})$$

### 2.2. Método de *Fock* e método de *Fock* modificado

O método de *Fock* original foi efetuado segundo a técnica de análise nº 52/01.24, estando as modificações introduzidas posteriormente aqui apresentadas entre parênteses. É de realçar que teor de massa seca da amostra deve ser determinado em paralelo.

Em primeiro lugar, pela-se e parte-se em pedaços pequenos cerca de 0,5000 gramas de pasta, em base seca, sem recurso a objetos cortantes como a tesoura ou varinha mágica. De seguida, coloca-se a amostra num erlenmeyer de 150 mL, âmbar, tarado com tampa e um agitador, e adiciona-se 50 mL de hidróxido de sódio a 9% (12%) e deixa-se agitar numa placa sem aquecimento durante 15 minutos. Adiciona-se 1 mL de sulfureto

de carbono, tapando imediatamente o erlenmeyer, e mantém-se a agitação por mais 3 horas.

Terminado este período, adiciona-se água destilada até perfazer uma massa de 100 gr, cerca de 45 mL (43 mL), pesa-se o erlenmeyer e regista-se o 1º peso ( $m_1$ ). Agita-se até se obter uma mistura homogénea e leva-se cerca de 40 mL da mistura ao agitador rotativo durante 10 minutos a 5000 rpm.

Retira-se 10 mL do clarificado, sem tocar no resíduo do fundo, para um balão de fundo redondo de 250 mL, previamente tarado, e volta-se a pesar e a registar o 2º peso ( $m_2$ ). Neutraliza-se o clarificado com 3 mL (4 mL) de ácido sulfúrico a 20% (m/m) e deixa-se reagir entre 15 a 20 horas.

Findo este tempo, adicionam-se 20 mL de ácido sulfúrico a 68% (m/m) ao balão e deixa-se agitar durante 1 hora. De seguida, acrescenta-se ainda 10 mL de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) 0,167M e algumas esferas de vidro e leva-se a refluxo durante mais 1 hora. Arrefece-se a solução à temperatura ambiente e transfere-se a mesma para um balão volumétrico de 100 mL, perfazendo o volume com água destilada.

Recolhe-se 20 mL da solução para um erlenmeyer, junta-se 5 mL de iodeto de potássio (KI) a 10% (m/v) e 4 a 5 gotas de indicador, solução de amido, 1M, e titula-se com tiosulfato de sódio ( $Na_2S_2O_3$ ) a 0,1 M. A viragem é atingida quando a solução toma a cor de azul pálido e regista-se o volume gasto de titulante. A reatividade de *Fock*, quer o método original quer o método modificado, é determinado segundo a (Eq. 10). Os cálculos efetuados estão representados no Apêndice A.2..

$$n_{K_2Cr_2O_7} = (V_{K_2Cr_2O_7} \times C_{K_2Cr_2O_7}) - \left( (V_{Na_2S_2O_3} \times C_{Na_2S_2O_3}) \times \left( \frac{V_{Total}}{V_{Titulado}} \right) \times 1/6 \right) \quad (Eq. 8)$$

$$m_{cel\ regenerada} = n_{K_2Cr_2O_7} \times \left( \frac{M_{celulose}}{4} \right) \quad (Eq. 9)$$

$$R_{Fock} = \frac{m_{cel\ regenerada}}{m_{amostra\ seca}} \times \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (Eq. 10)$$

### **2.3. Expansão e Absorção**

A expansão e a absorção são análises que se fazem em simultâneo a uma amostra de pasta. As experiências foram feitas com base numa técnica experimental da empresa que até à presente data não se encontra implementada.

Da folha inicial de pasta cortam-se 12 amostras sobre a forma de retângulos com dimensões de 3 por 7 cm. Primeiramente, pesa-se o suporte sem a amostra e sem o peso. De seguida, coloca-se a amostra no suporte e volta-se a pesar, põe-se o peso sobre os retângulos de pasta e mede-se a altura dos mesmos. Seguidamente, retira-se o peso sobre as amostras e emerge-se o suporte numa solução de hidróxido de sódio 17,5%, (m/m) a 20 °C durante 30 minutos. Findo este período, retira-se o suporte do hidróxido de sódio, coloca-se o peso sobre as amostras e deixa-se escorrer durante 5 minutos. Por fim, volta-se a medir a altura da amostra inchada e a massa sem o peso. A expansão e absorção podem ser determinadas por meio da (Eq. 11 e (Eq. 12, respetivamente. No Apêndice A.3. está patente um exemplo de calculo da aplicação destas equações.

$$Expansão = \frac{h_{amostra\ final} - h_{amostra\ inicial}}{h_{amostra\ inicial}} \times 100 \quad (Eq. 11)$$

$$Absorção = \frac{m_{NaOH\ absor}}{m_{amostra\ inicial}} \times 100 \quad (Eq. 12)$$

### **2.4. Filtrabilidade**

A técnica de filtrabilidade foi desenvolvida segundo procedimentos efetuados por empresas clientes da Caima S.A. na produção de viscose, não existindo atualmente nenhuma técnica aprovada para este método.

Começa-se por pelar e partir em pedaços pequenos cerca de 15,50 gramas da amostra, o equivalente a 14,40 gramas de pasta em base seca, sem usar objetos cortantes como tesoura ou varinha mágica. Coloca-se a amostra num frasco 500 mL âmbar e adicionam-se 361 mL de hidróxido de sódio a 13,7% (m/m). Leva-se o preparado a um agitador de hélice durante 5 minutos a 3000 rpm. De seguida, adicionam-se 14 mL de sulfureto de carbono, fecha-se o frasco com uma rolha resistente, sela-se com parafilm e fita-cola e leva-se a um agitador horizontal durante 15 minutos a 800 rpm. Terminado este passo, coloca-se o frasco no sulfonador a rodar a 15 rpm, durante 4 horas. Por fim, filtra-se a viscose produzida por meio de um filtro de aço, fixo por cima de uma proveta,

cronometrando o tempo da filtração e registando o tempo equivalente a filtrar 25, 50, 125 e 150 mL. A filtrabilidade é determinada a partir da (Eq. 15, Apêndice A.4..

$$\Delta t_1 = t_{50} - t_{25} \quad (\text{Eq. 13})$$

$$\Delta t_2 = t_{150} - t_{125} \quad (\text{Eq. 14})$$

$$\text{Filtrabilidade} = \Delta t_2 - \Delta t_1 \quad (\text{Eq. 15})$$

## **2.5. Análise Multivariável**

Para as análises multivariável realizadas neste trabalho recorreu-se ao programa *The Unscrambler X*, versão 10.4.

### **2.5.1. Análise PCA**

A primeira análise realizada pretendia relacionar vários parâmetros de qualidade e através dela perceber com quais deles é que a reatividade poderia ter alguma relação. A análise indicada para este estudo é a análise de componentes principais (PCA), uma técnica de estatística multivariável cujo fundamento é a redução de dimensionalidade de um vasto conjunto de dados, mantendo o máximo possível de variância nele presente, ou seja, transformar o conjunto de variáveis originais noutro de variáveis de menor dimensão, as componentes principais (PC).

Antecedendo qualquer análise, trataram-se os dados em estudo. Este pré-tratamento consistiu na centralização dos valores na média seguida de *Scaling*, usando como fator de escala o desvio padrão, de modo a assegurar que as variáveis apresentam uma média zero, um desvio padrão igual a um e, portanto, o mesmo peso. De seguida, selecionou-se um teste de validação cruzada com o intuito de dividir a matriz de dados em dois conjuntos: o conjunto de treino, usado para treinar o modelo; e o conjunto de teste, usado para estimar o erro do mesmo. Posteriormente, para os casos em que grau de validação do modelo foi precário, analisou-se a existência de *outliers* pois, por se tratarem de amostras que apresentam um afastamento elevado em relação às restantes existentes na base de dados, a sua identificação e consequente eliminação é crucial para conferir veracidade ao modelo proposto.

Por fim, lançou-se no programa a matriz final de valores obtendo-se um *overview* dos resultados.

### **2.5.2. Análise PLS**

A partir da análise dos mínimos quadrados parciais (PLS) pretendeu-se relacionar o parâmetro da reatividade com as condições de operação. Esta técnica consiste na previsão ou análise de um conjunto de variáveis, potencialmente linearmente dependentes, através da redução a um conjunto de variáveis independentes, também designadas preditores, ou seja, consiste na previsão de uma matriz Y através de uma matriz X descrevendo a estrutura comum a estas duas matrizes a partir de um modelo linear multivariado.

O procedimento seguido na realização desta análise foi exatamente igual ao referido em 2.5.1: pré-tratamento da base de dados, seleção de um teste de validação e remoção dos *outliers* identificados.



### 3. Análise e discussão de resultados

Nesta secção do trabalho são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos experimentalmente. Estes serão expostos pela mesma ordem cronológica que foram executados.

As amostras de pasta solúvel recolhidas e utilizadas em cada experiência foram escolhidas propositadamente, sendo essa escolha justificada à frente aquando da apresentação de cada ensaio. No entanto, foi recolhida no dia 18 de fevereiro do presente ano, uma amostra de pasta que será transversal a todos os ensaios e, dada a grande quantidade recolhida, serviu também para afinar algumas metodologias experimentais.

#### 3.1. Perfil de reatividade da pasta segundo o método de *Fock*

A pasta utilizada para a determinação do perfil de reatividade é referente ao dia 18 de fevereiro de 2016 e foi recolhida em cinco estágios distintos do processo produtivo: no final do cozimento, à saída da prensa 928; no final de cada estágio de branqueamento e na configuração final após a etapa secagem, ou seja, na máquina de tiragem. Importa referir que estas amostras foram recolhidas sequencialmente, respeitando o tempo de residência em cada fase processual.

O perfil do parâmetro de qualidade em questão encontra-se representado na Figura 14, e todos os resultados intermédios para a determinação do mesmo estão patentes no Apêndice B.1, na Tabela 8 e Tabela 9.

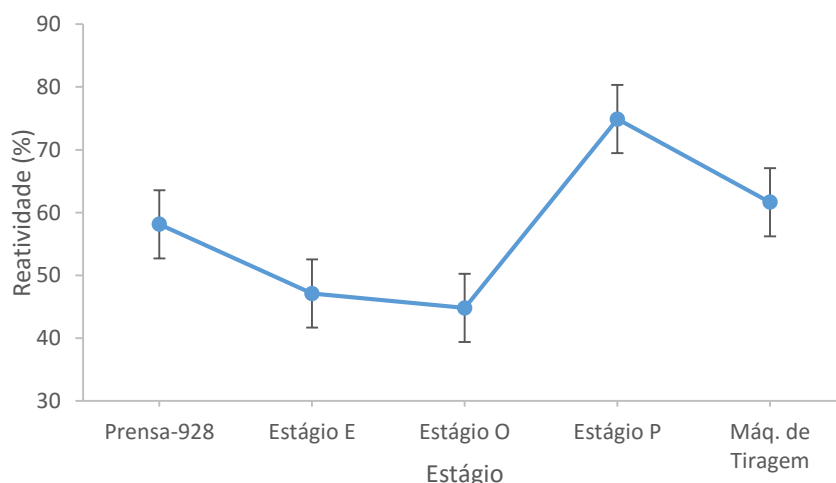


Figura 14 – Perfil de reatividade da pasta, segundo o método de *Fock* utilizado na Caima S.A..

A partir da figura anterior é visível a ligeira diminuição do valor de reatividade desde a fase de cozimento até ao estágio de oxigénio. A presença de algumas impurezas e hemiceluloses e o elevado grau de polimerização da celulose justificam estes valores mais baixos de reatividade da pasta. Do estágio O para o estágio P verifica-se a maior variação do valor de reatividade, aumentando significativamente. O estágio P tem como principal função melhorar a brancura e controlar a viscosidade da pasta, fazendo com que o grau de polimerização da celulose diminua e se torne mais acessível aos químicos com que irá reagir na produção de viscase, justificando, assim, o pico de reatividade neste estágio.

A informação sobre o grau de polimerização da celulose é inerente ao valor de viscosidade intrínseca que a pasta apresenta, sendo então interessante tecer comparações entre o perfil deste parâmetro e o perfil da reatividade. O perfil de viscosidade, Figura 15, foi determinado para as mesmas amostras no âmbito do estudo de outros parâmetros de qualidade da pasta solúvel, realizado paralelamente a este trabalho.

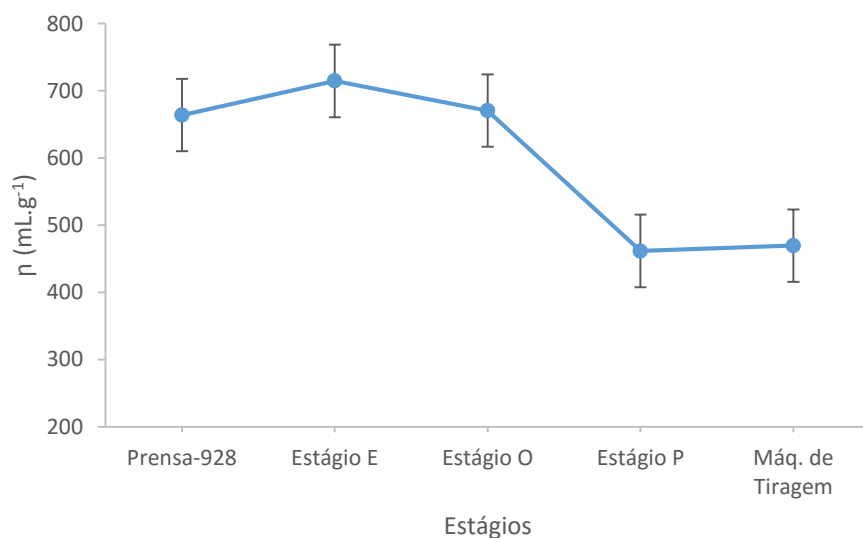


Figura 15 – Perfil de viscosidade da pasta solúvel.

Constata-se que os dois perfis de caracterização são inversos, à exceção do comportamento no estágio O onde o decréscimo de viscosidade está relacionado com a remoção da lenhina residual, comprovando a forte e já esperada teoricamente relação negativa existente entre estes dois parâmetros de qualidade.

É ainda de referir que no perfil de reatividade, Figura 14, era expetável que não existissem alterações químicas no processo desde o final do estágio P até à máquina de tiragem e, consequentemente, o valor de reatividade se mantivesse constante. Contudo,



esta variação pode dever-se a um fenómeno designado por hornificação. A pasta antes de chegar à máquina de tiragem passa por um processo de secagem onde, devido à remoção abrupta de água, podem ocorrer alterações ao nível estrutura molecular da celulose presente. A celulose na sua forma nativa, celulose I, transforma-se em celulose II cuja fibra é mais compacta e termodinamicamente mais estável e, portanto, menos reativa. [29]

### **3.2. Análise multivariável**

Primeiramente, com o intuito de clarificar a interpretação dos resultados, serão tecidos alguns comentários sobre as representações gráficas que se obtêm no *Unscrambler X* e que são transversais às duas análises multivariável efetuadas (PCA e PLS).

No gráfico intitulado *Correlation Loadings* são interpretadas as relações entre a reatividade e os restantes parâmetros de qualidade, no caso da análise PCA, e a reatividade e as condições processuais, no caso da análise PLS. Nesta representação gráfica, quando duas variáveis se posicionam no mesmo quadrante apresentam uma correlação positiva entre si uma vez que contribuem positiva ou negativamente para os dois componentes principais representados, sendo essa correlação mais forte quando mais próximas estiverem. Quando situadas em quadrantes opostos duas variáveis apresentam uma correlação negativa entre si porque têm efeitos contrários para os dois componentes principais representados no gráfico. Caso surjam em quadrantes paralelos ou demasiado próximas do centro nenhuma correlação pode ser estabelecida entre variáveis. É ainda de realçar que tem maior influência o componente principal que apresentar maior contribuição, pois é o que representa a maior proporção de variância total.

O grau de validação do modelo é analisado a partir do gráfico *Explained Variance* que apresenta duas curvas distintas: a curva de calibração, a azul, baseada no conjunto de treino; e a curva de validação, a vermelho, efetuada a partir do conjunto de teste. Somente se as duas curvas apresentarem comportamentos semelhantes se pode inferir que o modelo é representativo e, portanto, as correlações entre as variáveis por ele estabelecidas são fiáveis.

Os *outliers* são identificados recorrendo ao gráfico intitulado *Influence*, onde no eixo das ordenadas se encontram representados os resíduos associados às diferentes amostras, *F-Residuals*, e no eixo das abcissas as estatísticas *Hotelling's T-squared*. Se

uma amostra se situar acima do cruzamento das linhas, ou seja, apresentar quer um valor residual quer uma influência acima dos limites, é considerada um *outlier* e deve proceder-se à sua eliminação da base de dados. Se a amostra se situar acima de apenas uma das retas deve ser removida somente no caso se surgir isolada, dada a impossibilidade de gerar amostras semelhantes.

### 3.2.1. Relação entre reatividade e parâmetros de qualidade, análise PCA

A base de dados que foi alvo da análise PCA incluiu todos os dias em que a fábrica operou desde o início do novo branqueamento, Julho de 2015 até Abril de 2016. Relativamente a estes dias foram recolhidos os seguintes parâmetros de qualidade: reatividade, viscosidade, alfa-celulose, massa solúvel em acetona, pentosanas, R-10 e R-18. No entanto, como nem todos os parâmetros são determinados diariamente, foram seleccionados os dias que apresentavam valores de pelo menos seis dos sete parâmetros aqui estudados, encontrando-se as maiores lacunas nos parâmetros de alfa-celulose e reatividade. É de notar, que a falta de valores na base de dados construída não prejudicou a análise, uma vez que mais de 90% desta está preenchida e a ausência de valor não é interpretada como zero por parte do programa. A referida base de dados está patente no Apêndice B.2.1., Tabela 10.

Os *outliers* identificados e removidos dizem respeito a amostras dos dias 28 de Julho, 22 e 25 de Dezembro de 2015, 11 e 18 de Março e 5 de Abril de 2016, uma vez que se apresentavam fora dos limites e, portanto, isolados das restantes amostras, obtendo-se uma base de dados final constituída por 71 observações. Estas representações gráficas estão patentes na Figura 16.

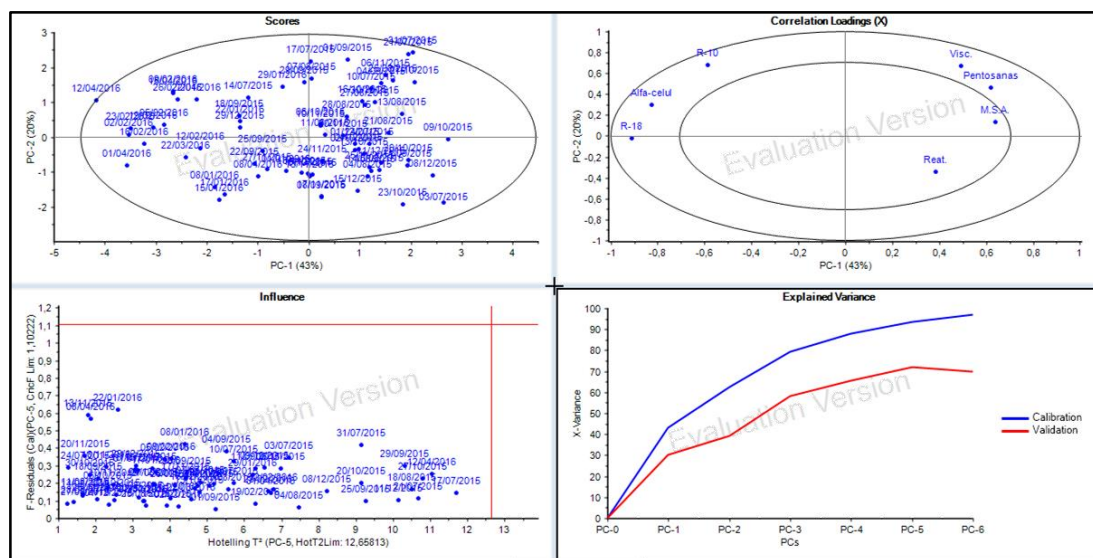


Figura 16 – Resumo geral da análise PCA aos parâmetros de qualidade.

Como se pode verificar nos gráficos à esquerda da figura anterior, não existem amostras com desvios significativos. Contudo, a validação do modelo não é tão boa quanto desejável, evidenciando a dificuldade do modelo ajustar corretamente a totalidade das amostras. No gráfico *Explained Variance* constata-se que são necessários seis componentes para explicar 100% da variância dos dados, sendo que apenas cerca de 70% dessa variância é validada pelo grupo de teste. Os gráficos intermédios do procedimento realizado até à obtenção dos resultados finais desta análise estão expostos e explicados no Apêndice C.1.1. O gráfico *Correlation Loadings* apresenta as correlações inerentes à análise efetuada e está ampliado na Figura 17. A análise dos dois primeiros componentes principais é suficiente para uma interpretação realista dos dados uma vez que estes conjuntamente detêm a maior parte da informação estatística representando, neste caso, 63% da variância total.

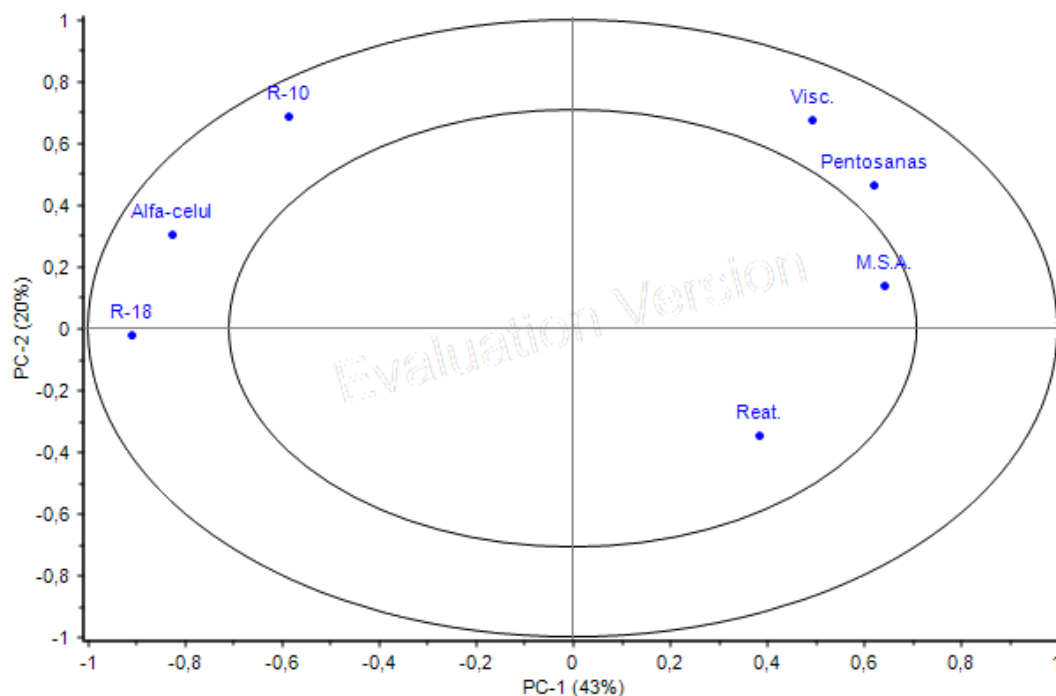


Figura 17 – Gráfico de correlação de parâmetros de qualidade segundo a análise PCA.

O R-10 e a  $\alpha$ -celulose (Alfa-celul) situam-se no mesmo quadrante apresentando, portanto, uma correlação positiva entre si, isto é, as mesmas contribuições para os dois componentes principais (contribuição negativa para o PC 1 e contribuição positiva para o PC 2). O R-18 embora apresente uma ligeira contribuição negativa para o PC 2, apresenta a mesma contribuição negativa para o PC 1 que o R-10 e a  $\alpha$ -celulose. Tendo em conta que o PC 1, face ao PC 2, explica mais do dobro da variância dos dados (43% para 20%), infere-se também a existência de uma correlação positiva entre o R-18 e os

outros dois parâmetros de qualidade em questão. Sendo os três parâmetros indicativos do grau de pureza da pasta, a relação positiva verificada entre eles é consistente. A localização da  $\alpha$ -celulose entre as duas resistências alcalinas é justificada experimentalmente pela variação da concentração de hidróxido de sódio inerente às três metodologias, 10%, 17,5% e 18% de NaOH para o R10,  $\alpha$ -celulose e R-18, respetivamente.

O teor de pentosanas (Pentosanas) e o R-18 situam-se em quadrantes opostos e, portanto, dadas as contribuições contrárias que apresentam em relação aos dois componentes principais, relacionam-se negativamente entre si. Quando o teor de pentosanas é alto, a solubilidade da pasta em hidróxido de sódio a 18% é elevada e, portanto, a resistência alcalina à mesma é baixa.

Constata-se ainda a existência de uma correlação positiva entre a massa solúvel em acetona (M.S.A.) e o teor de pentosanas. A massa molecular das hemiceluloses e dos extratáveis é consideravelmente mais baixa quando comparada com outros constituintes da madeira, estando a relação positiva de ambos diretamente associada à eficiência do cozimento e do estágio E, que consistem nas principais fases de remoção destes componentes. Assim, para amostras finais retiradas da máquina de tiragem, quando o teor de pentosanas é baixo o teor de extratáveis também será.

Embora seja observável no gráfico uma relação positiva entre a viscosidade intrínseca (Visc.) e as pentosanas e, portanto, uma relação negativa entre esta e o R-18, química ou processualmente é difícil estabelecer qualquer relação entre estes. A viscosidade intrínseca é um parâmetro indicativo do grau de polimerização da celulose que em nada se relaciona com a quantidade de hemiceluloses presentes na pasta.

Quanto à reatividade (Reat.) é bastante mais difícil inferir qualquer relação com os restantes parâmetros, dada a deslocalização na direção do centro apresentada. Além disso, o posicionamento deste parâmetro no quadrante oposto à  $\alpha$ -celulose é contrário ao esperado. Seria de prever uma correlação fortemente negativa da reatividade com a viscosidade e positiva com a  $\alpha$ -celulose. Uma viscosidade baixa implica um grau de polimerização da celulose menor e consequentemente uma acessibilidade aos químicos por parte desta elevada, isto é, uma reatividade alta. Por outro lado, um elevado teor de  $\alpha$ -celulose está diretamente relacionado com o grau de pureza da pasta e, por isso, associado a uma reatividade elevada.

### 3.2.2. Relação entre a reatividade e parâmetros processuais, análise PLS

A base de dados que foi alvo da análise PLS compreendeu um intervalo temporal semelhante à análise anterior excluindo os meses de Julho e Agosto de 2015 devido à inexistência de dados processuais suficientes para essas datas. As variáveis processuais analisadas foram: as percentagens de dióxido de enxofre, de dióxido de enxofre livre e de óxido de magnésio no cozimento; as toneladas de ácido, o índice kappa, o tempo, o hidromódulo e a temperatura de cozimento; e as pressões, temperaturas e cargas de hidróxido de sódio, de oxigénio e de peróxido de hidrogénio em cada estágio de branqueamento.

Uma vez que na análise PLS não podem existir lacunas no parâmetro a ser previsto, neste caso a reatividade, a base de dados ficou constituída por apenas 31 amostras, e pode ser encontrada no Apêndice B.2.2. dividida na Tabela 11, Tabela 12 e Tabela 13. Esta análise não revelou amostras discrepantes como podemos verificar na Figura 18. No entanto, o grande afastamento verificado entre curvas de calibração e validação, demonstrado no gráfico *Explained Variance* da Figura 19, revela que o modelo apresentado não é fidedigno e, portanto, nenhuma conclusão pode ser retirada.

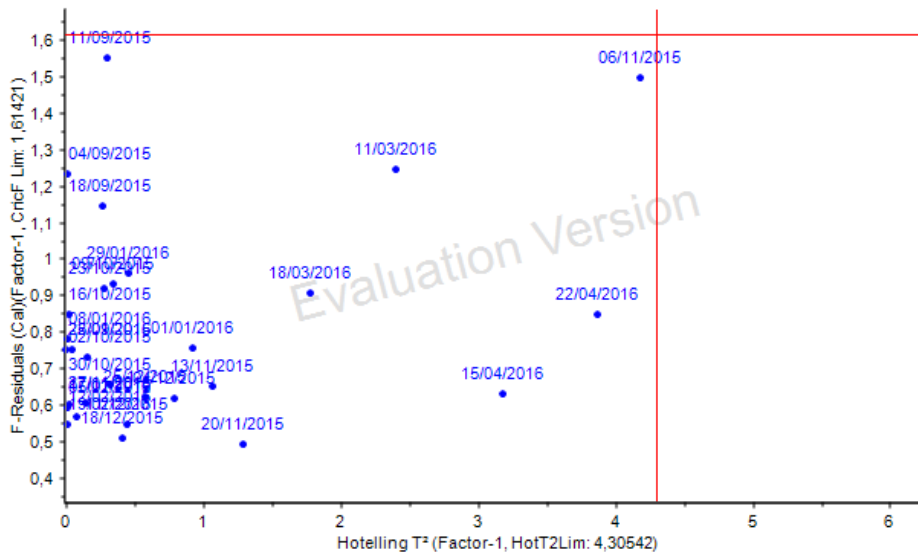


Figura 18 – Representação gráfica da influência das amostras no modelo PLS.

Uma das limitações desta análise é o pequeno número de amostras utilizado, principalmente quando comparado ao número de variáveis processuais em análise, 23. Na tentativa de eliminar este obstáculo a análise foi dividida em quatro etapas, cozimento, estágio E, estágio O e estágio P, e repetida. Os resultados estão patentes no Apêndice C.1.2., na Figura 33, Figura 34, Figura 35 e Figura 36, e revelam conclusões semelhantes às da Figura 19 - modelos com uma validação negativa e o parâmetro de qualidade em

estudo muito próximo do centro do gráfico *Correlation Loadings*, impedindo a correlação com as variáveis processuais.

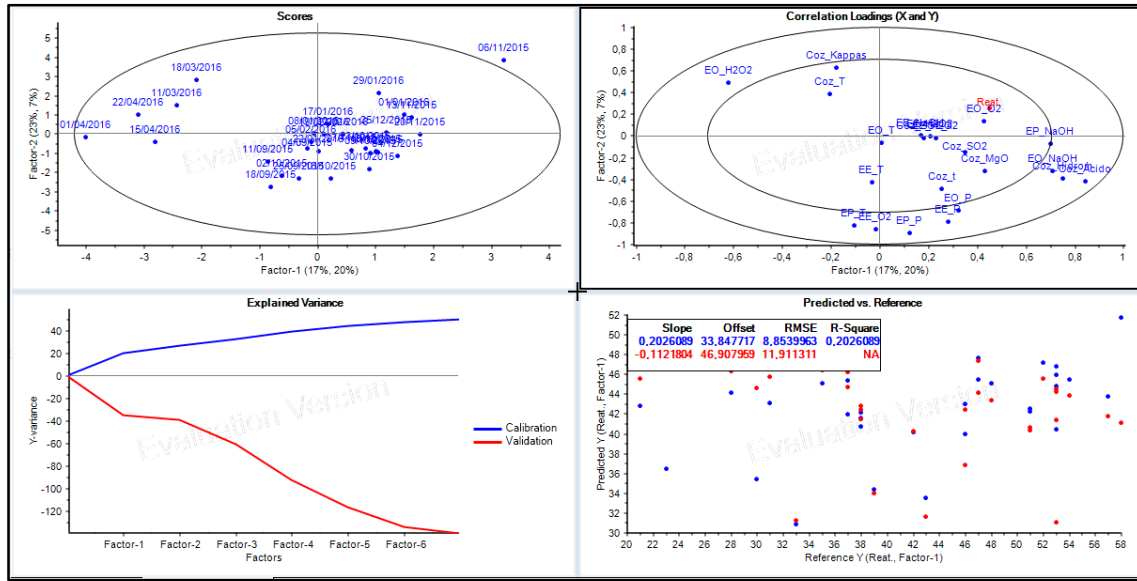


Figura 19 – Resumo geral da análise PLS que relaciona a reatividade com variáveis processuais.

A ausência de resultados levou à verificação e análise detalhada dos valores da base de dados. Constatou-se que a reatividade variava consideravelmente para amostras onde os restantes parâmetros de qualidade eram idênticos, Tabela 3, acontecendo o mesmo em relação às variáveis processuais, Tabela 4. Nestas Tabelas as amostras encontram-se emparelhadas por cores de modo a facilitar as comparações pretendidas.

Tabela 3 – Excerto da base de dados utilizada na análise PCA, com amostras agrupadas por semelhança de parâmetros de qualidade, face à disparidade de valores de reatividade.

Data	Viscosidade	Alfa-celulose	M.S.A.	Pentosan	R-10	R-18	Reatividade
	\mL.g-1	\%	\%	\%	\%	\%	\%
03/07/2015	517,50	91,20	0,19	3,10	89,80	93,97	71,00
02/10/2015	513,33	91,70	0,22	3,00	90,18	94,50	38,00
23/10/2015	515,00	91,00	0,21	2,80	89,65	94,57	53,00
09/10/2015	580,83	91,40	0,21	3,00	89,48	94,22	48,00
11/12/2015	571,67	91,70	0,19	2,30	89,77	94,30	54,00
25/09/2015	489,17	91,70	0,21	2,90	90,85	95,13	38,00
08/01/2016	504,17	92,00	0,17	2,50	90,40	95,53	51,00
27/11/2015	515,83	92,10	0,19	2,50	89,88	94,87	28,00
22/01/2016	515,00	92,70	0,21	2,70	90,15	94,92	51,00
24/07/2015	548,33	91,90	0,20	2,90	90,20	94,45	58,00
30/10/2015	548,33	91,80	0,21	3,10	90,48	94,18	35,00

## Caracterização e controlo da reatividade da pasta ao sulfito

Tabela 4 – Excerto da base de dados utilizada na análise PLS, com amostras agrupadas por semelhança de parâmetros processuais.

Data	Reatividade	Coz SO <sub>2</sub>	Coz MgO	Coz SO <sub>2</sub> livre	Coz Ácido	Coz t	Coz IK	Coz Hidromódulo	Coz T	EE NaOH
	\%	%	%	%	ton.coz <sup>-1</sup>	\min		\KgH.t <sup>-1</sup>	\°C	\kg.ton <sup>-1</sup>
<b>01/04/2016</b>	33,00	5,72	0,88	2,90	139,00	213,10	5,90	3,57	142,80	48,00
<b>08/04/2016</b>	53,00	6,06	0,91	3,15	138,20	205,00	6,20	3,59	142,80	41,70
<b>18/03/2016</b>	23,00	5,89	0,94	2,88	145,30	218,80	6,80	3,54	142,80	48,0
<b>15/04/2016</b>	39,00	6,15	0,95	3,11	140,00	215,00	6,30	3,63	142,80	47,00
<b>05/02/2016</b>	38,00	6,10	0,93	3,12	162,40	225,00	5,40	3,95	142,80	65,00
<b>08/01/2016</b>	51,00	5,77	0,90	2,89	164,60	234,60	5,30	4,11	142,80	65,00
<b>19/02/2016</b>	21,00	6,08	0,96	3,01	163,50	230,00	5,70	3,94	142,80	65,00
<b>23/10/2015</b>	53,00	5,94	0,96	2,87	176,90	230,00	5,20	4,06	142,50	50,00
<b>27/11/2015</b>	28,00	6,17	0,92	3,23	179,80	221,60	5,30	4,17	142,50	50,00
<b>30/10/2015</b>	35,00	5,87	0,94	2,86	183,40	230,00	5,90	4,10	142,50	50,00
<b>11/12/2015</b>	54,00	6,20	0,96	3,13	183,80	239,30	5,60	4,25	142,50	54,50
<b>06/11/2015</b>	58,00	5,52	0,96	2,45	184,20	240,00	7,10	4,35	142,00	50,00
<b>04/12/2015</b>	34,00	6,33	0,96	3,26	184,10	225,00	5,70	4,39	142,50	50,00
<b>18/12/2015</b>	37,00	5,90	0,96	2,83	187,00	245,40	5,30	4,29	142,50	58,90
<b>01/01/2016</b>	53,00	5,99	0,99	2,82	189,50	232,50	6,30	4,21	142,80	65,00

## Caracterização e controle da reatividade da pasta ao sulfito

Tabela 4 – Excerto da base de dados utilizada na análise PLS, com amostras agrupadas por semelhança de parâmetros processuais.

Data	EE O <sub>2</sub>	EE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	EE P	EE T	EO NaOH	EO O <sub>2</sub>	EO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	EO P	EO T	EP NaOH	EP H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	EP P	EP T
	\kg.ton <sup>-1</sup>	\kg.ton <sup>-1</sup>	\bar	\°C	\kg.ton <sup>-1</sup>	\kg.ton <sup>-1</sup>	\kg.ton <sup>-1</sup>	\bar	\°C	\kg.ton <sup>-1</sup>	\kg.ton <sup>-1</sup>	\bar	\°C
<b>01/04/2016</b>	3,00	0,00	1,30	105,00	17,00	20,00	11,60	5,10	102,00	5,50	22,00	6,40	91,40
<b>08/04/2016</b>	2,10	4,30	0,90	102,10	15,00	20,00	14,00	4,50	101,40	6,00	22,00	5,10	88,50
<b>18/03/2016</b>	2,6	0,00	1,30	105,00	18,00	20,00	14,00	4,80	102,60	6,00	22,00	5,80	89,40
<b>15/04/2016</b>	3,00	0,00	1,60	104,80	15,00	20,00	10,00	5,10	102,00	6,00	22,00	6,70	92,00
<b>05/02/2016</b>	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00	10,00	5,30	102,00	8,00	22,00	6,40	92,10
<b>08/01/2016</b>	3,00	0,00	1,60	105,00	25,00	20,00	10,00	5,10	102,00	8,00	25,00	6,10	91,80
<b>19/02/2016</b>	3,00	0,00	1,60	105,00	25,00	20,00	10,00	5,30	102,00	8,00	20,00	6,60	91,70
<b>23/10/2015</b>	3,00	6,00	1,80	105,00	28,20	25,00	12,00	5,60	102,00	7,00	23,20	6,70	93,10
<b>27/11/2015</b>	3,00	2,00	1,70	105,00	25,00	20,00	8,00	5,40	101,90	7,50	24,00	6,80	90,60
<b>30/10/2015</b>	3,00	2,00	1,90	104,90	27,20	25,00	8,00	5,90	102,00	8,00	24,00	6,70	93,20
<b>11/12/2015</b>	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00	8,00	5,30	101,90	7,50	26,00	6,70	92,60
<b>06/11/2015</b>	2,70	2,10	1,40	105,20	25,00	25,00	8,00	5,80	102,00	8,00	26,00	5,80	86,10
<b>04/12/2015</b>	3,00	2,00	1,80	104,90	25,00	20,00	6,00	5,40	101,90	7,50	24,00	6,80	92,80
<b>18/12/2015</b>	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00	8,00	5,30	102,00	8,00	22,00	6,70	92,20
<b>01/01/2016</b>	3,00	0,00	1,40	105,00	25,00	20,00	8,00	5,30	101,90	8,00	18,60	6,60	91,90

Depois de realizada a análise multivariável, e uma vez que os resultados não foram conclusivos, decidiu-se rever o método de determinação de reatividade da empresa, o método de *Fock*. Estudou-se a repetibilidade do método, ou seja, se uma mesma amostra analisada em momentos diferentes resulta em reatividades iguais, e alternativas ao mesmo, nomeadamente estudos do método de *Fock* modificado, de expansão e absorção e de filtrabilidade.



### 3.3. Reatividade

Na tentativa de analisar diferentes pastas foram selecionadas seis, das quais quatro dizem respeito a pastas com valores extremos de reatividade, dois mínimos e dois máximos. Os mínimos correspondem a pastas dos dias 27/11/2015 e 04/12/2015, com valores de 28 e 34, respetivamente, os máximos, 71 e 58, são referentes aos dias 03/07/2015 e 06/11/2015. Embora não apresentem valores de reatividade na base de dados foram ainda selecionados os dias 26/12/2015 e 12/04/2016 que dizem respeito a valores mínimos e máximos de R-10, R-18, e  $\alpha$ -celulose, respetivamente. A sétima amostra é referente à pasta do dia 18/02/2016 recolhida no início do trabalho.

#### 3.3.1. Método de *Fock* e *Fock* modificado

Na Tabela 5 são apresentados os resultados de reatividade obtidos para as amostras acima referidas, segundo o método de *Fock* e o método de *Fock* modificado. Esta modificação surge na tentativa de aproximar a técnica à produção real de viscose, que é realizada a uma concentração de hidróxido de sódio bastante superior, 17% a 20%. O objetivo era aumentar gradualmente a concentração de NaOH de 9% para 12% e posteriormente para 18%. No entanto, como os resultados a 12% já eram muito próximos de 100%, não teria sentido matemático os resultados que se obteriam a concentrações superiores. Os resultados intermédios à determinação destes valores estão patentes no Apêndice B.3.1. na Tabela 14, Tabela 15, Tabela 16 e Tabela 17.

Tabela 5- Resultados de reatividade segundo o método de *Fock*, e método de *Fock* modificado.

Amostra	9% BD	9%	12%
	%	%	%
03/07/2015	71,0	57,3	96,9
		64,3	90,3
06/11/2015	58,0	56,3	88,6
		50,0	88,4
27/11/2015	28,0	55,3	86,8
		64,8	98,5
04/12/2015	34,0	59,0	91,5
		47,5	96,0
26/12/2015	-	69,1	85,9
		66,5	80,8
18/02/2016	62,0	49,4	94,0
		52,5	89,9
12/04/2016	-	51,3	99,7
		43,0	86,2

Os valores de reatividade presentes na base de dados da empresa (9% BD) foram determinados segundo o procedimento original do método de *Fock*, ou seja, para uma concentração de hidróxido de sódio de 9%. Comparando estes valores com os resultados obtidos aquando da repetição efetuada para a mesma concentração de hidróxido, verifica-se que, ao contrário do esperado, não é possível estabelecer qualquer analogia entre eles. Nesta repetição constatou-se ainda um decréscimo do valor de reatividade para pastas anteriormente representativas de valores máximos, e um aumento desse parâmetro para os supostos valores mínimos. Deste modo, os valores de reatividade determinados recentemente apresentam uma variabilidade menor face aos contidos nos registos da empresa, sendo esta variação de 43% a 69% e de 28% a 71%, respetivamente. No método de *Fock* modificado (12%) a variabilidade existente é ainda menor, apenas entre 80% e 100%.

Para ambos os procedimentos foram realizados pelo menos dois ensaios. Os resultados revelam que, para uma mesma amostra, podem ser obtidos valores bastantes distintos de reatividade, tal como acontece com os dias 04/12/2015 e 12/04/2016 para os métodos a 9 e a 12%, respetivamente. Dada a inconsistência e discrepância de resultados apresentada entre as amostras, é muito difícil atribuir-lhes uma ordem de reatividade. Além disso, é inclusive de referir que de acordo com as médias dos resultados para as duas metodologias, não há coerência na definição de quais as pastas mais ou menos reativas, Figura 20.

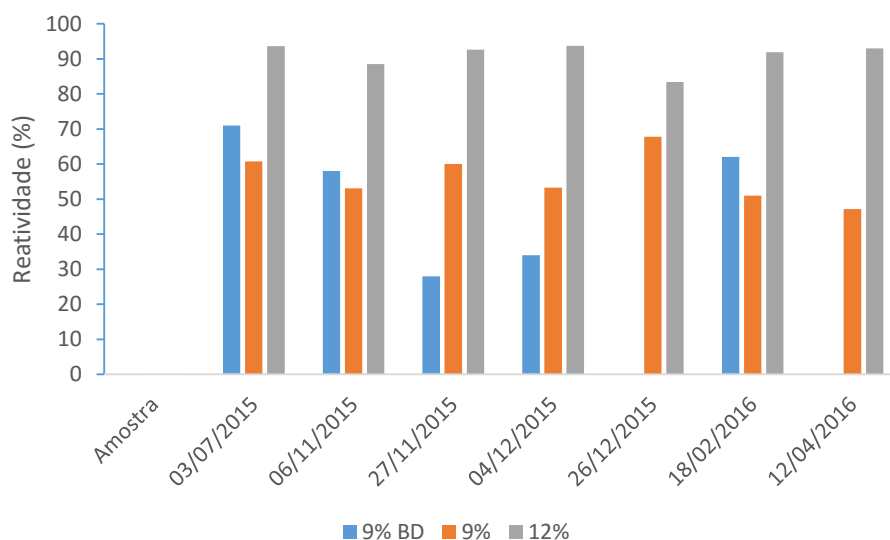


Figura 20 – Representação gráfica do valor de reatividade da base de dados da empresa e dos métodos estudados, para cada amostra selecionada.

A título de exemplo, a amostra referente ao dia 04/12/2015 apresenta o maior valor de reatividade a 12%, um valor médio de reatividade a 9%, e é uma das reatividades mais baixas nos registos da empresa. A amostra do dia 26/12/2015 apresenta o valor mínimo de reatividade a 12% e máximo para o procedimento a 9%, corroborando a incoerência de resultados já referida. Os valores que dão origem a esta análise estão patentes no Apêndice B.3.1., Tabela 18.

Como já foi verificado na análise PCA, não se consegue estabelecer qualquer relação entre a reatividade determinada a partir do método de *Fock* a 9% e os restantes parâmetros de qualidade. Dada a existência de um número reduzido de amostras de reatividade segundo o método de *Fock* modificado, uma análise multivariável do mesmo género para os valores determinados a 12% de NaOH não seria viável. Ainda assim, com o mesmo objetivo, foram traçadas linearizações entre os vários parâmetros e analisados os respetivos coeficientes de correlação. As representações gráficas obtidas estão representadas na Figura 21, Figura 22 e Figura 23.

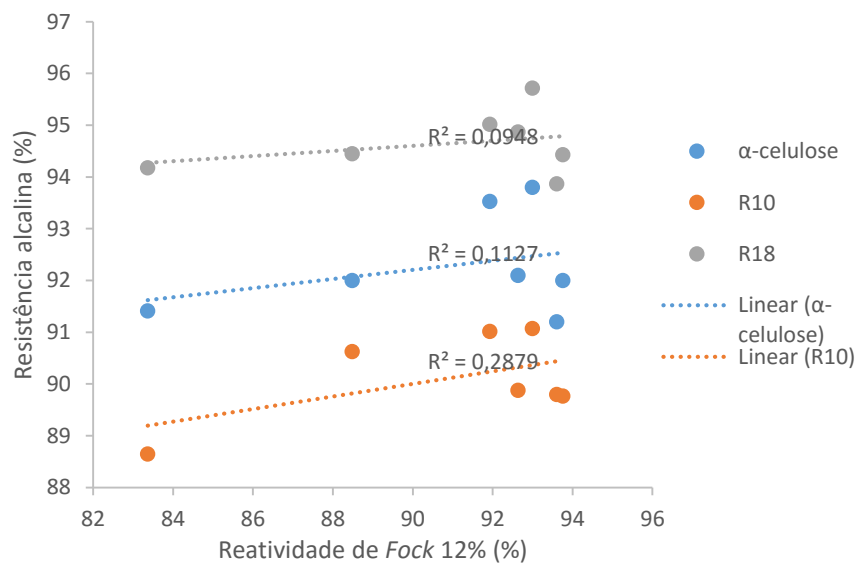


Figura 21 – Representação gráfica da  $\alpha$ -celulose, R-10 e R-18 em função da reatividade determinada para uma concentração de NaOH de 12%.

## Caracterização e controlo da reatividade da pasta ao sulfito

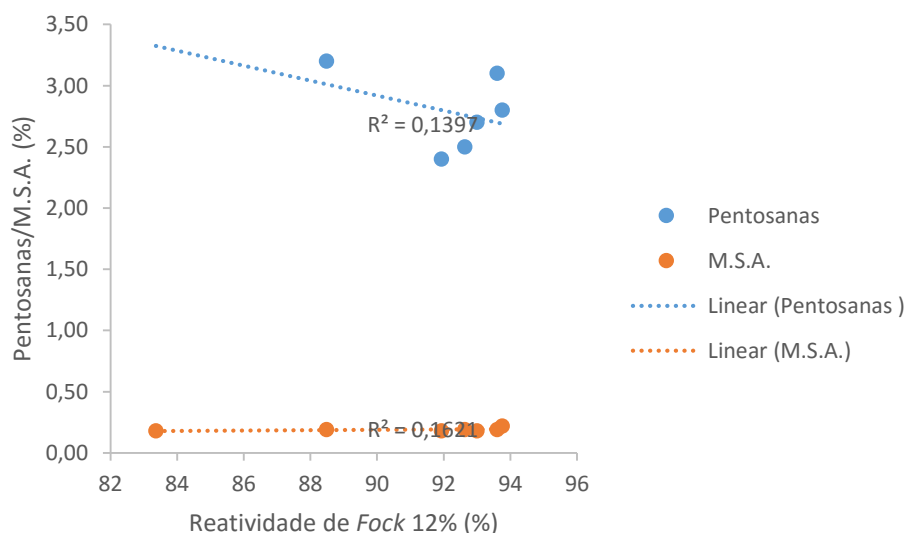


Figura 22 – Representação gráfica do teor de pentosanas e massa solúvel em acetona em função da reatividade determinada para uma concentração de NaOH de 12%.

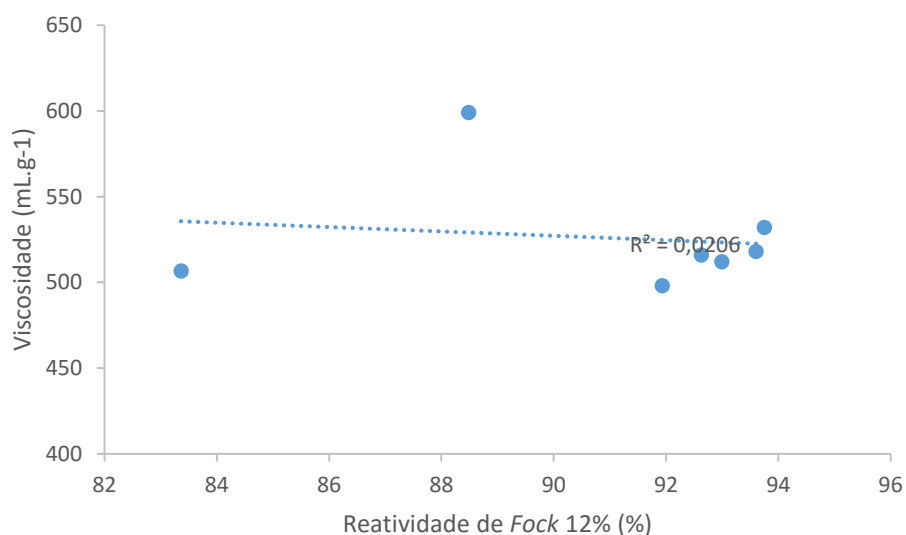


Figura 23 – Representação gráfica da viscosidade em função da reatividade determinada para uma concentração de NaOH de 12%.

Através da análise das figuras anteriores, constata-se que, tal como os valores de reatividade a 9%, a reatividade a 12% não apresenta relações ou tendências evidentes com nenhum dos parâmetros com que foi relacionada,  $\alpha$ -celulose, R-10, R-18, teor de pentosanas, massa solúvel em acetona, nem mesmo com o mais previsível, a viscosidade.

Todos estes resultados contribuem para a incerteza da fiabilidade do método de *Fock*, emergindo a necessidade de procurar e investigar de novas metodologias experimentais.

### 3.3.2. Expansão e Absorção

Um dos métodos propostos em alternativa ao método de *Fock* é a determinação da expansão e da absorção da pasta solúvel. Estes ensaios foram, então, realizados às pastas já apresentadas, segundo o procedimento descrito na Secção 2.3. Embora não seja um método que simule a produção de viscose, esta técnica assemelha-se ao primeiro, e crucial, passo da sua produção, a mercerização. Pretende-se que esta metodologia permita retirar ilações acerca da reatividade da pasta solúvel, uma vez que quanto maior for o intumescimento da pasta provocado pelo hidróxido de sódio, maior será a área de contacto entre as fibras de celulose e os químicos utilizados na produção de viscose.

Os resultados de expansão tomam valores que rondam os 300-400% enquanto os de absorção rondam os 500-600%. Quando relacionados entre si estes dois parâmetros apresentam uma tendência de linearidade, como se pode observar na Figura 24. Embora o coeficiente de correlação seja apenas, aproximadamente, 0,6, este valor pode dever-se à existência de poucos pontos experimentais.

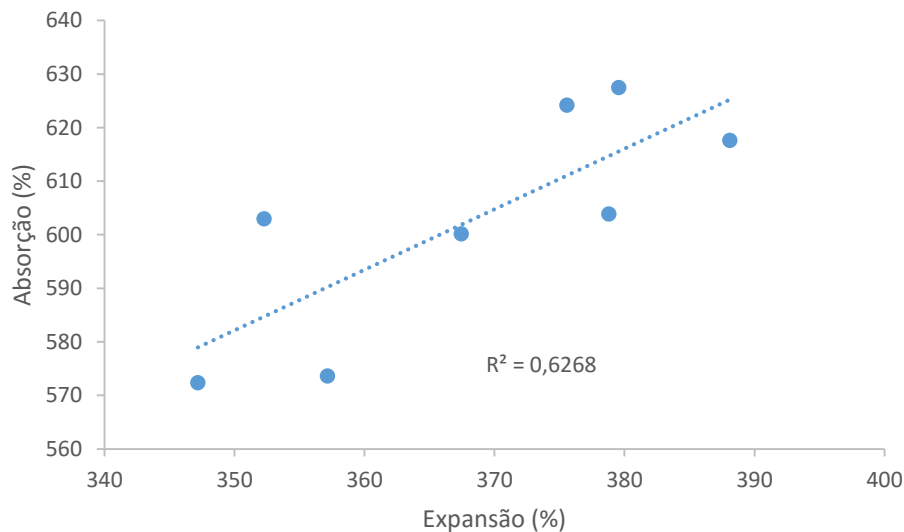


Figura 24 – Representação gráfica da absorção em função da expansão da pasta solúvel.

Tal como nos métodos anteriores, também para a expansão e a absorção foram traçadas linearizações com os demais parâmetros de qualidade. Contudo, mais uma vez não se verificaram relações fortes entre nenhum dos parâmetros. O coeficiente de correlação mais elevado é aproximadamente 0,3, entre a absorção e a viscosidade só que apresenta uma tendência contrária ao esperado. Estima-se que quanto maior for a absorção de NaOH pela pasta, maior será o valor de reatividade da mesma logo menor a

sua viscosidade, o que não se verifica na Figura 25. Os restantes resultados obtidos estão presentes no Apêndice C.2.1., Figura 37 Figura 38 Figura 39 Figura 40 e Figura 41.

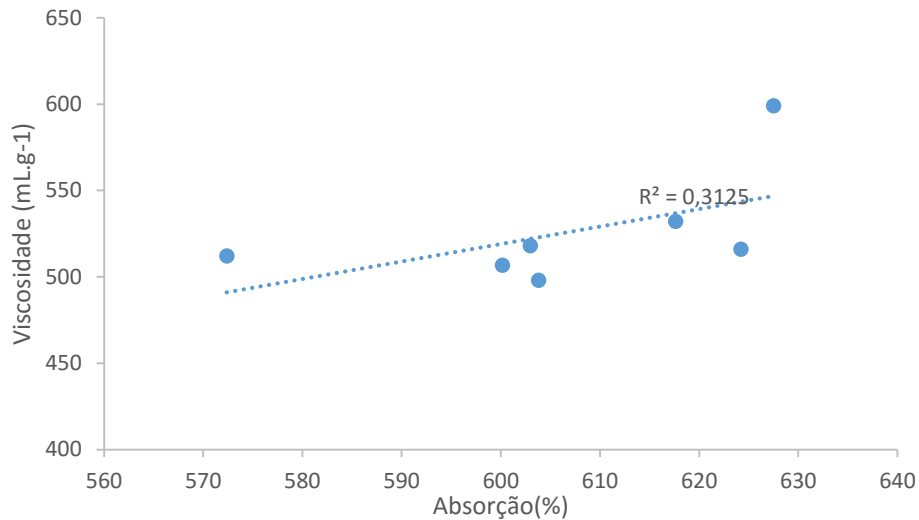


Figura 25 – Representação gráfica de viscosidade em função da absorção da pasta solúvel.

### 3.3.3. Filtrabilidade

A filtrabilidade é um método usado por produtores de viscose para estimar a reatividade da pasta.

Experimentalmente, esta técnica pretende simular alguns dos passos cruciais da produção de viscose, com destaque para a malha de aço utilizada aquando da filtração final. Esta visa estimar a fluidez da solução de viscose e, assim, retirar ilações acerca da capacidade desta, posteriormente, passar pelos *spinnerets* (estreitos canais onde são formadas as fibras de viscose) sem que ocorra entupimento dos mesmos. Quanto maior for o valor de filtrabilidade de uma amostra de pasta, maior será o tempo de escoamento e, portanto, menor será a reatividade da mesma devido à menor acessibilidade da celulose demonstrada.

Visto que esta técnica não estava implementada no laboratório da empresa foi necessário realizar alguns testes para estipular qual seria o procedimento a adotar. Nestes ensaios preliminares foi utilizada como padrão a pasta recolhida no dia 18/02/2016 dada a elevada quantidade armazenada em relação às restantes. Os aspetos que se pretendiam esclarecer com estas experiências relacionavam-se com o tamanho dos pedaços em que a amostra deveria ser previamente partida, de modo a garantir uma mercerização eficaz, e a quantidade de sulfureto de carbono adequada tendo em conta a gramagem elevada que as pastas da empresa Caima S.A apresentam. Para tal, foram realizados vários ensaios

### Caracterização e controlo da reatividade da pasta ao sulfito

variando a quantidade de sulfureto de carbono para amostras peladas e partidas em tamanhos diferentes, como demonstram as Figura 26 e Figura 27. A quantidade de sulfureto de carbono variou entre os 11,5 e os 14 mL, estando os resultados obtidos patentes na Tabela 6. Os valores intermédios inerentes a este procedimento estão presentes na Tabela 21, Apêndice B.3.3..



Figura 26 – Amostra de pasta pelada e partida em pedaços muito pequenos



Figura 27 – Amostra de pasta pelada e partida em pedaços pequenos.

Tabela 6 – Resultados dos ensaios de filtrabilidade para ajuste do procedimento.

Dia Amostragem	Tamanho	CS <sub>2</sub>	Filtrabilidade
		\mL	\s±1
18/02/2016	Pequeno	11,5	NF
18/02/2016	Médio	11,5	NF
18/02/2016	Pequeno	12,0	NF
18/02/2016	Médio	12,0	NF
18/02/2016	Pequeno	13,0	19
18/02/2016	Médio	13,0	8
18/02/2016	Médio	13,0	28
18/02/2016	Médio	13,0	144
18/02/2016	Pequeno	14,0	2
18/02/2016	Médio	14,0	3
18/02/2016	Médio	14,0	4
18/02/2016	Médio	14,0	2

Quando a quantidade de sulfureto de carbono utilizada foi igual ou inferior a 12 mL a pasta não filtrou para nenhum dos tamanhos em que foi partida. Para 13 mL de CS<sub>2</sub> a pasta filtrou nas duas situações e apresentou, contrariamente ao esperado, um valor de

filtrabilidade superior para os pedaços mais pequenos. O procedimento foi, então, repetido duas vezes para o tamanho médio e constatou-se que os resultados variavam significativamente para a mesma amostra. Foi então ainda realizado o mesmo procedimento, desta vez para 14 mL de CS<sub>2</sub>, verificando-se que a pasta filtrou para os dois tamanhos e apresentou resultados semelhantes. Repetiu-se duas vezes o procedimento para pedaços médios de amostra e esta voltou a filtrar, apresentando inclusive resultados coerentes com os anteriores.

Constatou-se que as dimensões de preparação da amostra analisadas não influenciam a filtrabilidade da pasta, tendo-se adotado para aplicação da técnica o tamanho médio, uma vez que quanto mais pequenos forem os pedaços em que a pasta é partida maior é o tempo despendido na preparação. Dada a repetibilidade dos resultados de filtrabilidade, aquando da utilização de 14 mL de sulfureto de carbono, esta foi a quantidade assumida para a reprodução da técnica.

Depois de acertar o procedimento experimental para a filtrabilidade, foram realizados dois ensaios a amostras distintas, as sete já apresentadas no início da Secção 3.3., e uma oitava referente ao dia 30/09/2015 por apresentar um valor alto de viscosidade. Os resultados obtidos estão patentes na Tabela 7, e os resultados intermédios na Tabela 22, Apêndice B.3.3..

Tabela 7 – Resultados de filtrabilidade das pastas analisadas.

Dia Amostragem	Filtrabilidade
	\s±1
03/07/2015	2
	4
30/09/2015	NF
	83
06/11/2015	48
	61
27/11/2015	10
	4
04/12/2015	24
	37
26/12/2015	3
	2
18/02/2016	4
	2
12/04/2016	2
	3



Verificou-se que à medida que o valor de filtrabilidade decresce, a dificuldade em diferenciar amostras de pastas distintas aumenta significativamente face às que apresentam valores de filtrabilidade maiores, sendo as variações dos ensaios duplicados nestas últimas mais expressivas. A filtrabilidade é tanto menor quanto maior for a quantidade de sulfureto utilizada e, assim, uma maneira de distinguir as amostras de menor filtrabilidade é repetir a técnica utilizando uma quantidade de CS<sub>2</sub> inferior. É somente necessário ter em atenção comparações que se farão posteriormente entre filtrabilidades de pastas onde as condições experimentais não são as mesmas.

Com base em valores médios dos ensaios de filtrabilidade realizados, comparou-se este parâmetro de qualidade aos demais por meio de ajustes lineares e análise dos respetivos coeficientes de correlação. Entre os seis parâmetros traçados em função da filtrabilidade houve dois deles que se destacaram significativamente, com coeficientes de correlação de 0,9269 e 0,3725 – a viscosidade e o teor de pentosanas, respetivamente, Figura 28 e Figura 29. As restantes relações por não serem tão expressivas foram omitidas do corpo da dissertação estando no entanto presentes no Apêndice C.2.2., Figura 42.

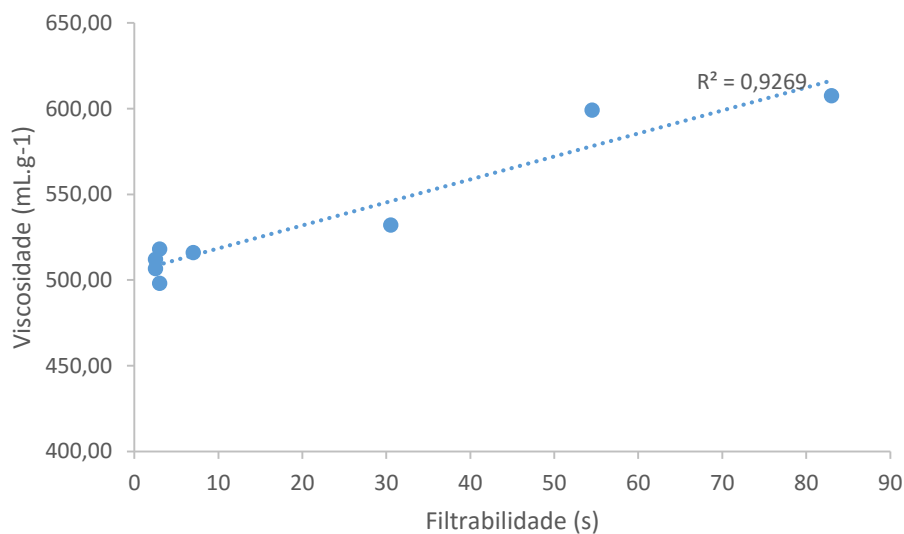


Figura 28 – Representação gráfica da viscosidade em função da filtrabilidade da pasta solúvel.

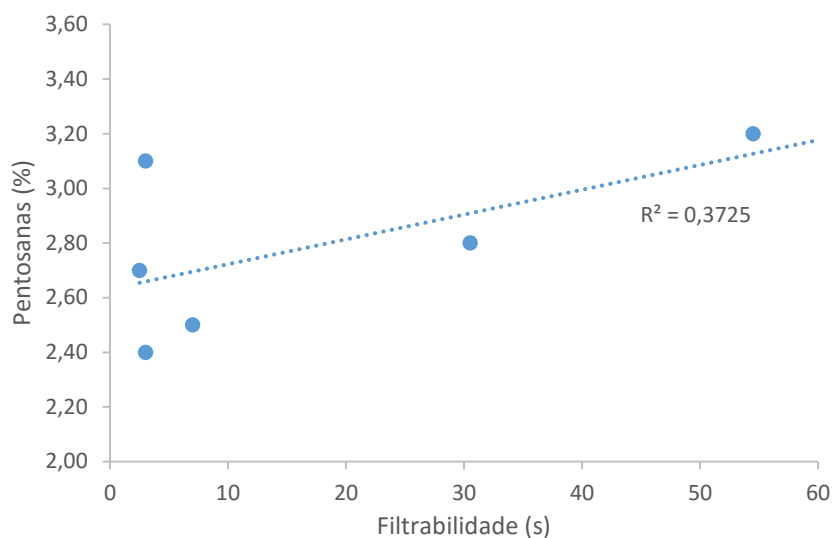


Figura 29 – Representação gráfica do teor de pentosanas em função da filtrabilidade da pasta solúvel.

Constata-se que quanto maior é a viscosidade e o teor de pentosanas das pastas, maior é o valor de filtrabilidade e, portanto, menor a reatividade das mesmas, resultado este que se revela coerente conferindo potencialidade ao método experimental. É de referir que o número de amostras é reduzido e, por isso, a fiabilidade do modelo surge ainda com alguma incerteza associada.

## **4. Conclusões e sugestões de trabalhos futuros**

O perfil de reatividade da pasta solúvel demonstrou um comportamento contrário face ao perfil de viscosidade realizado à mesma amostra. No estágio P, a reatividade atinge o seu valor máximo e a viscosidade apresenta o seu valor mínimo, corroborando a forte relação negativa, já esperada em termos teóricos, entre estes parâmetros de qualidade.

Através das duas análises multivariável realizadas, PCA e PLS, constatou-se que o único parâmetro de qualidade que não se consegue relacionar com os restantes ( $\alpha$ -celulose, R-10, R-18, teor de pentosanas, massa solúvel em acetona e viscosidade) e com as diferentes variáveis processuais analisadas (%SO<sub>2</sub>, %SO<sub>2</sub> livre e %MgO no cozimento; toneladas de ácido, kappas, tempo, hidromódulo e temperatura de cozimento; pressões, temperaturas, cargas de NaOH, de O<sub>2</sub> e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em cada estágio de branqueamento), é a reatividade determinada pelo método de *Fock*. Numa observação minuciosa à base de dados verificou-se que, de facto, para amostras idênticas, quer em termos de parâmetros de qualidade quer relativamente às condições processuais, a reatividade varia significativamente revelando-se, assim, um parâmetro extremamente deficitário e incapaz de fornecer informações fidedignas.

A partir do estudo efetuado ao método de *Fock* constatou-se que são obtidos resultados díspares, evidenciando a não repetibilidade do método e corroborando os resultados obtidos nas análises multivariável efetuadas. Numa tentativa de melhorar a metodologia experimental aumentou-se a concentração de hidróxido de sódio, de 9% para 12%, mas novamente os resultados obtidos foram inconsistentes.

Assim, com o intuito de apresentar alternativas ao método de *Fock* e sugerir trabalhos futuros, realizaram-se testes de expansão e absorção e filtrabilidade às mesmas amostras. A expansão e absorção não só é uma técnica mais limitada, na medida em que apenas se assemelha ao primeiro e crucial passo de produção de viscose, a mercerização, como também os resultados deste procedimento não foram expressivos e revelaram a ausência de relação com qualquer um dos outros parâmetros de qualidade. Relativamente à filtrabilidade, verificou-se que para pastas de baixa filtrabilidade é difícil distinguir as amostras e para pastas de filtrabilidade superior o método apresenta variações maiores entre duplicados. Ainda assim, para esta metodologia, verificou-se a existência de uma forte tendência positiva com a viscosidade, cujo coeficiente de correlação foi de 0,9269.

### Caracterização e controlo da reatividade da pasta ao sulfito

Esta relação revela-se bastante motivadora uma vez que a viscosidade é o principal parâmetro com que se relaciona, teoricamente, a reatividade.

## Referencias bibliográficas

- [1] “Economia | Celpa.” [Online]. Available: <http://www.celipa.pt/economia/>. [Accessed: 07-Feb-2016].
- [2] “Pasta e Papel,” *J. Negócios*, vol. 2505, p. 12.
- [3] “Production and export of pulp.” [Online]. Available: <http://goo.gl/w68qqL>. [Accessed: 07-Feb-2016].
- [4] Celpa, “Boletim estatístico da Indústria Papeleira 2010.” CELPA- Associação da Indústria Papeleira, Lisboa, Portugal, p. 82, 2010.
- [5] E. Sjöström and T. J. McDonough, *Wood Chemistry - Fundamentals and Applications*, 2<sup>a</sup> ed., vol. 105, no. 13. San Diego, EUA, 1993.
- [6] H. Sixta, *Handbook of pulp*. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [7] “Altri – Português – acerca da altri.” [Online]. Available: <http://goo.gl/x55O9D>. [Accessed: 07-Feb-2016].
- [8] Caima Indústria de Celulose S.A., “Brochura prestige Caima - 125 anos a dar vida à pasta,” Constância, 2013.
- [9] Caima, “Produção de Celulose de Eucalipto.” [Online]. Available: <http://goo.gl/4qGJjX>. [Accessed: 14-Feb-2016].
- [10] M. da G. V. S. Carvalho, “Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pasta Kraft de Eucalyptus globulus,” [Tese de Doutoramento] Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 1999.
- [11] “Estrutura interna do caule.” [Online]. Available: <http://goo.gl/m0WFJQ>. [Accessed: 09-Feb-2016].
- [12] “Madeiras.” [Online]. Available: <http://goo.gl/LIGHVk>. [Accessed: 09-Feb-2016].
- [13] R. C. PETTERSEN, *The chemistry of solid wood*. Advances in Chemistry Series 207, 1984.
- [14] J. Barnett, G. Jeronimidis, and Eds, *Wood quality and its biological basis*. Oxford: John Wiley & Sons, 2009.
- [15] J. S. de Melo, M. J. Moreno, H. D. Burrows, and M. H. Gil, *Química de Polímeros*. Coimbra, Portugal: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2004.
- [16] I. . GOLDSTEIN, *Wood Structure and composition*. New York, 1991.

- [17] D. FENGEL and G. WEGENER, *Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin, New York, USA: Walter de Gruyter, 1989.
- [18] C. J. Biermann, *Handbook of pulping and papermaking*, 2<sup>a</sup> ed. San Diego, EUA: Academic Press, 1996.
- [19] C. P. Neto, D. Evtuguin, P. Pinto, A. Silvestre, and C. Freire, “QUÍMICA DA MADEIRA DE EUCALYPTUS GLOBULUS: ESPECIFICIDADES E IMPACTO NOS PROCESSOS DE COZIMENTO E DE BRANQUEAMENTO,” *Pasta e Pap.*, pp. 32–42, 2005.
- [20] G. A. Smook, *Handbook for Pulp & Paper Technologists (3rd Edition)*, Angus Wild. Vancouver, 2002.
- [21] A. K. Mimms, J. Michael, J. A. Pyatte, and E. E. Wright, “Kraft pulping: a compilation of notes,” *Tappi Press. Press*, pp. 35–47, 1993.
- [22] P. C. Leithem and W. McCleary, “Process for Acid Sulfite Digestion of Wood,” [Patente] 4295929, 1981.
- [23] J. Guillichsen and H. Paulapuro, *Chemical Pulping in Papermaking Science and Technology*. USA: TAPPI PRESS, 1999.
- [24] Caima, “Diagrama do processo de produção - desdobrável.” Constância, 2013.
- [25] H. U. Suess, *Pulp bleaching today*. Gottingen, Alemanha: Walter de Gruyter, 2010.
- [26] J. Gierer, “The Chemistry of Delignification - A General Concept - Part II,” *Holzforschung*, vol. 36, no. 2, pp. 55–64, 1982.
- [27] P. Bajpai, “Biotechnology for Pulp and Paper Processing,” Boston, MA: Springer US, 2012, pp. 7–14.
- [28] “Cotton - Daily Price - Commodity Prices - Price Charts, Data, and News - IndexMundi.” [Online]. Available: <http://goo.gl/YM0oRg>. [Accessed: 10-Feb-2016].
- [29] K. E. Christoffersson, “Dissolving pulp: Multivariate Characterisation and Analysis of Reactivity and Spectroscopic Properties,” [Tese de doutoramento] Umea University, Sweden, 2005.
- [30] C. Woodings, *Regenerated cellulose fibres*. Cambrige, Reino Unido: Woodhead Publishing Limited, 2001.
- [31] Tappi, “T 235 cm-00. Alkali solubility of pulp at 25°C,” pp. 4–8, 2003.
- [32] Tappi, “T 203 cm-99. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp,” pp. 5–9, 1999.
- [33] P. Strunk, “Characterization of cellulose pulps and the influence of their properties on the process and production of viscose and cellulose ethers,” [Tese de

- doutoramento] Umea University, Sweden, 2012.
- [34] C. Tian, L. Zheng, Q. Miao, C. Nash, C. Cao, and Y. Ni, “Improvement in the Fock test for determining the reactivity of dissolving pulp,” *Tappi*, vol. 12, no. 11, pp. 21–26, 2013.
- [35] “Enhancement Of Cellulose ReactivityIn Viscose Production UsingElectron Processing Technology,” *AECL Res.*, p. 10, 1994.
- [36] N. Kvarnlöf, “Activation of dissolving pulps prior to viscose preparation [Tese de doutoramento],” Faculty of Technology and Science Chemical Engineering, Karlstad University Studies, Sweden, 2007.
- [37] H. Eriksson, “Cellulose reactivity - difference between sulfite and PHK dissolving pulps [Tese de Doutoramento],” Umeå University, 2014.
- [38] R. P. Wollboldt, G. Zuckerstetter, H. K. Weber, P. T. Larsson, and H. Sixta, “Accessibility, reactivity and supramolecular structure of E. globulus pulps with reduced xylan content,” *Wood Sci. Technol.*, vol. 44, no. 4, pp. 533–546, 2010.
- [39] V. E. Treiber, J. Rehnstrom, C. Ameen, and F. Kolos, “Über eine Laboratoriums - Viskose - Kleinstanlage zur Testung von Chemiefaserzellstoffen,” *Das Pap.*, pp. 85–94, 1961.
- [40] J. Hupfl and J. Zauner, “Prüfung von Chemiefaserzellstoffen an einer Viskose-Kleinstanlage,” *Das Pap.*, pp. 125–132, 1966.





## Apêndice

### A. Exemplos de cálculo

Nesta secção estão expostos os exemplo de cálculo de cada metodologias apresentada, referente à pasta recolhida no início do trabalho, cujo a data de produção é referente ao dia 18/02/2016.

#### A.1. Teor de massa seca

$$\begin{aligned} TMS &= \frac{m_{amostra\ seca}}{m_{amostra\ inical}} \times 100 \\ \Leftrightarrow TMS &= \frac{m_{capsula+amostra\ seca} - m_{capsula}}{m_{capsula+amostra\ inical} - m_{capsula}} \times 100 \\ \Leftrightarrow TMS &= \frac{62,8242 - 58,5697}{63,1536 - 58,5697} \times 100 \\ \Leftrightarrow TMS &= 92,8 \% \end{aligned} \quad (Eq. 7)$$

#### A.2. Método de Fock e Fock modificado

$$\begin{aligned} n_{K_2Cr_2O_7} &= (V_{K_2Cr_2O_7} \times C_{K_2Cr_2O_7}) - \left( (V_{Na_2S_2O_3} \times C_{Na_2S_2O_3}) \times \right. \\ &\quad \left. \left( \frac{V_{Total}}{V_{Titulado}} \right) \times 1/6 \right) \end{aligned} \quad (Eq. 8)$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow n_{K_2Cr_2O_7} &= (0,01 \times 0,1670) - \left( (0,02270 \times 0,05000) \times \left( \frac{100}{20} \right) \times 1/6 \right) \\ \Leftrightarrow n_{K_2Cr_2O_7} &= 0,00072 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$m_{cel\ regenerada} = n_{K_2Cr_2O_7} \times \left( \frac{M_{celulose}}{4} \right) \quad (Eq. 9)$$

$$\Leftrightarrow m_{cel\ regenerada} = 0,00072 \times \left( \frac{162,1406}{4} \right)$$

$$\Leftrightarrow m_{cel\ regenerada} = 0,03 \text{ g}$$

$$R_{Fock} = \frac{m_{cel\ regenerada}}{m_{amostra\ seca}} \times \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (Eq. 10)$$

$$\Leftrightarrow R_{Fock} = \frac{0,03}{0,4665} \times \frac{101,6033}{10,37} \times 100$$

$$\Leftrightarrow R_{Fock} = 61,7 \%$$

### A.3. Expansão e absorção

$$\begin{aligned} \text{Expansão} &= \frac{h_{\text{amostra final}} - h_{\text{amostra inicial}}}{h_{\text{amostra inicial}}} \times 100 & (\text{Eq. 11}) \\ \Leftrightarrow \text{Expansão} &= \frac{1,65 - 7,90}{1,65} \times 100 \\ \Leftrightarrow \text{Expansão} &= 378,79 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Absorção} &= \frac{m_{\text{NaOH absor}}}{m_{\text{amostra inicial}}} \times 100 & (\text{Eq. 12}) \\ \Leftrightarrow \text{Absorção} &= \frac{m_{\text{aparelho+amostra inicial+NaOH}} - m_{\text{aparelho+amostra inicial}}}{m_{\text{aparelho+amostra inicial}} - m_{\text{aparelho}}} \times 100 \\ \Leftrightarrow \text{Absorção} &= \frac{552,71 - 393,36}{393,36 - 366,97} \times 100 \\ \Leftrightarrow \text{Absorção} &= 603,83 \% \end{aligned}$$

### A.4. Filtrabilidade

$$\begin{aligned} \Delta t_1 &= t_{50} - t_{25} & (\text{Eq. 13}) \\ \Leftrightarrow \Delta t &= 16 - 10 \\ \Leftrightarrow \Delta t_1 &= 6 \text{ s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta t_2 &= t_{150} - t_{125} & (\text{Eq. 14}) \\ \Leftrightarrow \Delta t_2 &= 44 - 36 \\ \Leftrightarrow \Delta t_2 &= 8 \text{ s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Filtrabilidade} &= \Delta t_2 - \Delta t_1 & (\text{Eq. 16}) \\ \Leftrightarrow \text{Filtrabilidade} &= 8 - 6 \\ \Leftrightarrow \text{Filtrabilidade} &= 2 \text{ s} \end{aligned}$$

## B. Tabelas de resultados

### B.1. Perfil de caracterização

Tabela 8 – Resultados intermédios e valores do teor de massa seca das amostras analisadas na determinação do perfil de caracterização.

Amostra	m <sub>cápsula</sub> \\g±0,0001	m <sub>cápsula+amostra</sub> \\g±0,0001	m <sub>amostra</sub> \\g±0,0001	m <sub>cápsula+amostra seca</sub> \\g±0,0001	m <sub>amostra seca</sub> \\g±0,0001	TMS \\%	Média \\%
Prensa-928	58,7416	60,6478	1,9062	60,5066	1,765	92,6	92,6
	56,8641	58,6897	1,8256	58,5537	1,6896	92,6	
Estágio E	59,3789	60,6155	1,2366	60,5194	1,1405	92,2	92,3
	58,5696	59,9183	1,3487	59,8143	1,2447	92,3	
Estágio O	28,7542	29,5995	0,8453	29,5486	0,7944	94,0	93,9
	26,5761	27,4534	0,8773	27,4000	0,8239	93,9	
Estágio P	33,0471	33,8743	0,8272	33,8243	0,7772	94,0	94,0
	27,5953	28,6588	1,0635	28,5946	0,9993	94,0	
Máq. de Tiragem	58,5697	63,1536	4,5839	62,8242	4,2545	92,8	92,9
	61,7461	67,7077	5,9616	67,2837	5,5376	92,9	

Tabela 9 – Valores intermédios e resultados de reatividade da determinação do perfil de caracterização.

Amostra	m <sub>inicial</sub> \\g±0,0001	m <sub>amostra seca</sub> \\g±0,0001	P <sub>1</sub> \\g±0,0001	P <sub>2</sub> \\g±0,01	V <sub>tiosulfato</sub> \\L±0,0001	N <sub>dicromato</sub> \\mol	m <sub>celulose regenerada</sub> \\g	Fator de diluição \\g.g <sup>-1</sup>	Reatividade \\%
Prensa-928	0,5000	0,4629	100,8042	10,48	0,01155	0,00069	0,03	9,62	58,1
Estágio E	0,5045	0,4654	100,9395	10,43	0,01310	0,00056	0,02	9,68	47,1
Estágio O	0,4993	0,4691	100,7408	10,53	0,01330	0,00054	0,02	9,57	44,8
Estágio P	0,5001	0,4699	100,7275	10,47	0,00905	0,00090	0,04	9,62	74,9
Máq. de Tiragem	0,5024	0,4665	101,6033	10,37	0,02270	0,00072	0,03	9,80	61,7

### B.2. Análise Multivariável

#### B.2.1. Análise PCA

Tabela 10 – Base de dados utilizada na análise PCA, referente aos parâmetros de qualidade.

Data	Viscosidade \\mL.g <sup>-1</sup>	Alfa-celulose \\%	M.S.A. \\%	Pentosanais \\%	R-10 \\%	R-18 \\%	Reatividade \\%
03/07/2015	517,50	91,20	0,19	3,10	89,80	93,87	71,00
07/07/2015	505,83	91,50	0,17	2,90	90,38	94,50	
10/07/2015	566,67	92,20	0,18	3,40	90,40	94,03	43,00
14/07/2015	530,91	92,60	0,16	3,20	90,95	94,63	
17/07/2015	537,50	92,50	0,18	4,00	91,12	94,57	44,00
21/07/2015	575,00	91,90	0,19	4,00	90,65	94,18	
24/07/2015	548,33	91,90	0,20	2,90	90,20	94,45	58,00
28/07/2015	537,50	92,10	0,18	4,10	90,05	94,28	
31/07/2015	556,67	92,20	0,24	3,70	90,70	94,07	34,00
04/08/2015	497,50	91,30	0,19	3,40	90,13	94,45	

Caracterização e controlo da reatividade da pasta ao sulfito

<b>07/08/2015</b>	565,83	92,20	0,19	2,90	91,10	94,50	45,00
<b>11/08/2015</b>	516,67	92,00	0,20	3,10	90,53	94,57	
<b>13/08/2015</b>	533,33	91,80	0,22	3,70	90,25	94,45	
<b>14/08/2015</b>	525,56	91,80	0,19		89,90	94,32	51,00
<b>18/08/2015</b>	544,17	91,40	0,16	3,10	89,72	94,20	
<b>21/08/2015</b>	540,00	91,90	0,19	3,50	90,12	94,33	55,00
<b>25/08/2015</b>	575,00	91,70	0,20	3,30	90,62	94,33	
<b>27/08/2015</b>	559,17	91,80	0,20	3,10	90,48	94,50	
<b>28/08/2015</b>	554,00	91,80	0,19		90,42	94,46	
<b>01/09/2015</b>	557,50	92,00	0,21	3,50	91,12	94,58	
<b>04/09/2015</b>	560,00	91,90	0,20	3,80	90,27	94,50	37,00
<b>08/09/2015</b>	490,91	91,50	0,18	2,80	90,18	94,45	
<b>11/09/2015</b>	515,00	91,40	0,20	3,60	89,68	94,40	46,00
<b>18/09/2015</b>	539,17	92,50	0,19	2,50	90,88	95,00	42,00
<b>22/09/2015</b>	518,33	91,90	0,17	2,50	90,52	94,87	
<b>25/09/2015</b>	489,17	91,70	0,21	2,90	90,85	95,13	38,00
<b>29/09/2015</b>	561,00	91,90	0,21	2,50	91,34	94,62	
<b>02/10/2015</b>	513,33	91,70	0,22	3,00	90,18	94,50	38,00
<b>06/10/2015</b>	545,00	92,10	0,21	2,80	90,40	94,83	
<b>09/10/2015</b>	580,83	91,40	0,21	3,00	89,48	94,22	48,00
<b>13/10/2015</b>	543,33	91,40	0,22	2,60	90,22	94,67	
<b>16/10/2015</b>	559,17	91,90	0,20	3,20	90,13	94,47	31,00
<b>20/10/2015</b>	517,50	91,40	0,24	2,90	90,20	94,35	
<b>23/10/2015</b>	515,00	91,00	0,21	2,80	89,65	94,57	53,00
<b>27/10/2015</b>	573,33	91,50	0,24	3,10	90,67	94,58	
<b>30/10/2015</b>	548,33	91,80	0,21	3,10	90,48	94,18	35,00
<b>06/11/2015</b>	599,17	92,00	0,19	3,20	90,63	94,45	58,00
<b>10/11/2015</b>	537,50	92,40	0,21	2,80	90,37	94,52	
<b>13/11/2015</b>	507,50	92,50	0,21	2,70	89,95	94,65	52,00
<b>17/11/2015</b>	513,64	92,10	0,20	2,40	89,74	94,44	
<b>18/11/2015</b>	509,17	92,30	0,19		90,12	94,45	
<b>20/11/2015</b>	539,17	92,40	0,21	2,90	90,10	94,37	47,00
<b>24/11/2015</b>	528,18	92,40	0,21	2,60	89,92	94,52	
<b>25/11/2015</b>	520,83	91,80	0,21		89,95	94,45	
<b>27/11/2015</b>	515,83	92,10	0,19	2,50	89,88	94,87	28,00
<b>01/12/2015</b>	550,83	91,70	0,20	2,60	90,22	94,42	
<b>04/12/2015</b>	531,67	92,00	0,22	2,80	89,77	94,43	34,00
<b>08/12/2015</b>	549,17	91,60	0,19	3,00	89,35	93,87	
<b>11/12/2015</b>	571,67	91,70	0,19	2,30	89,77	94,30	54,00
<b>15/12/2015</b>	528,33	91,80	0,19	2,70	89,53	94,38	
<b>18/12/2015</b>	523,33	92,10	0,20	2,50	89,77	94,60	37,00
<b>22/12/2015</b>	578,18	92,40	0,24	2,70	89,85	94,47	
<b>25/12/2015</b>	486,67	91,90	0,21	2,50	88,80	94,25	53,00
<b>29/12/2015</b>	537,50	92,80	0,18	2,40	90,60	94,65	

Caracterização e controlo da reatividade da pasta ao sulfito

<b>01/01/2016</b>	530,83		0,16	2,60	90,22	94,53	53,00
<b>08/01/2016</b>	504,17	92,00	0,17	2,50	90,40	95,53	51,00
<b>15/01/2016</b>	486,67	92,30	0,18	2,50	90,12	95,17	
<b>17/01/2016</b>	481,67		0,18	2,50	90,37	94,82	46,00
<b>22/01/2016</b>	515,00	92,70	0,21	2,70	91,15	94,92	51,00
<b>29/01/2016</b>	580,83		0,16	2,80	90,83	94,80	47,00
<b>02/02/2016</b>	506,67	93,00	0,16	2,50	90,97	95,45	
<b>05/02/2016</b>	537,50		0,17	2,40	90,73	95,52	38,00
<b>09/02/2016</b>	530,83	93,20	0,18	2,50	91,28	94,95	
<b>12/02/2016</b>	520,00		0,16	2,40	91,05	95,02	57,00
<b>16/02/2016</b>	516,67	92,70	0,15	2,40	90,82	95,42	
<b>19/02/2016</b>	503,33		0,18	2,50	90,77	95,30	21,00
<b>23/02/2016</b>	505,83	93,40	0,16	2,60	90,88	95,22	
<b>26/02/2016</b>	530,83		0,18	2,50	91,05	95,08	26,00
<b>11/03/2016</b>	577,50		0,20	2,20	91,60	95,93	30,00
<b>18/03/2016</b>	561,82		0,17	3,50	91,24	95,58	23,00
<b>22/03/2016</b>	502,50	93,00	0,18	2,60	90,40	95,17	
<b>01/04/2016</b>	500,00		0,16	2,30	90,48	95,47	33,00
<b>05/04/2016</b>	524,17	93,20	0,16	2,60	92,23	94,83	
<b>08/04/2016</b>	514,44		0,18	2,90	90,05	95,33	53,00
<b>12/04/2016</b>	511,67	93,80	0,18	2,70	91,07	95,72	
<b>15/04/2016</b>	535,83		0,17	2,50	91,43	95,10	39,00
<b>22/04/2016</b>	533,33		0,17	2,80	91,22	95,23	43,00

## Caracterização e controlo da reatividade da pasta ao sulfito

### B.2.2. Análise PLS

Tabela 11 – Base de dados utilizada na análise PLS referente aos parâmetros de cozimento.

Data	Reat.	Coz_SO2	Coz MgO	Coz SO2 livre	Coz Ácido	Coz t	Coz kappa	Coz Hidromódulo	Coz T
	\%	%	%	%	ton.coz <sup>-1</sup>	\min		\KgH.t <sup>-1</sup>	\°C
04/09/2015	37,00	5,90	0,98	2,76	183,30	252,50	6,30	4,22	141,50
11/09/2015	46,00	5,66	0,97	2,56	174,50	245,00	5,50	4,19	141,80
18/09/2015	42,00	5,95	0,99	2,78	168,00	249,00	5,10	4,24	141,90
25/09/2015	38,00	5,88	0,95	2,84	176,20	232,10	5,30	4,20	142,00
02/10/2015	38,00	5,94	0,94	2,93	180,30	240,00	5,30	4,02	142,00
09/10/2015	48,00	6,14	0,97	3,04	192,60	242,90	5,50	3,97	142,00
16/10/2015	31,00	5,97	0,98	2,83	176,10	235,00	5,70	4,07	142,50
23/10/2015	53,00	5,94	0,96	2,87	176,90	230,00	5,20	4,06	142,50
30/10/2015	35,00	5,87	0,94	2,86	183,40	230,00	5,90	4,10	142,50
06/11/2015	58,00	5,52	0,96	2,45	184,20	240,00	7,10	4,35	142,00
13/11/2015	52,00	6,02	0,96	2,95	181,50	209,30	6,30	4,18	142,50
20/11/2015	47,00	6,06	0,98	2,92	185,10	217,50	5,80	4,21	142,50
27/11/2015	28,00	6,17	0,92	3,23	179,80	221,60	5,30	4,17	142,50
04/12/2015	34,00	6,33	0,96	3,26	184,10	225,00	5,70	4,39	142,50
11/12/2015	54,00	6,20	0,96	3,13	183,80	239,30	5,60	4,25	142,50
18/12/2015	37,00	5,90	0,96	2,83	187,00	245,40	5,30	4,29	142,50
25/12/2015	53,00	6,21	0,96	3,14	186,90	224,60	5,70	4,25	142,80
01/01/2016	53,00	5,99	0,99	2,82	189,50	232,50	6,30	4,21	142,80
08/01/2016	51,00	5,77	0,90	2,89	164,60	234,60	5,30	4,11	142,80
17/01/2016	46,00	6,06	0,95	3,02	162,40	218,40	6,30	3,99	142,80
22/01/2016	51,00	6,21	0,94	3,20	168,50	220,00	5,90	3,97	142,80
29/01/2016	47,00	6,24	0,93	3,26	171,90	229,40	6,00	3,97	142,80
05/02/2016	38,00	6,10	0,93	3,12	162,40	225,00	5,40	3,95	142,80
12/02/2016	57,00	6,19	0,96	3,12	167,50	225,00	5,40	3,99	142,80
19/02/2016	21,00	6,08	0,96	3,01	163,50	230,00	5,70	3,94	142,80
11/03/2016	30,00	5,44	0,90	2,56	139,50	215,50	6,20	2,90	142,80
18/03/2016	23,00	5,89	0,94	2,88	145,30	218,80	6,80	3,54	142,80
01/04/2016	33,00	5,72	0,88	2,90	139,00	213,10	5,90	3,57	142,80
08/04/2016	53,00	6,06	0,91	3,15	138,20	205,00	6,20	3,59	142,80
15/04/2016	39,00	6,15	0,95	3,11	140,00	215,00	6,30	3,63	142,80
22/04/2016	43,00	5,65	0,97	2,55	136,89	230,00	7,30	3,66	142,80

## Caracterização e controlo da reatividade da pasta ao sulfito

Tabela 12 – Base de dados utilizada na análise PLS referente aos parâmetros do estágio E e do estágio O.

Data	Reat.	EE NaOH	EE O <sub>2</sub>	EE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	EE P	EE T	EO NaOH	EO O <sub>2</sub>
	\%	\kg.ton <sup>-1</sup>	\kg.ton <sup>-1</sup>	\kg.ton <sup>-1</sup>	\bar	\°C	\kg.ton <sup>-1</sup>	\kg.ton <sup>-1</sup>
<b>04/09/2015</b>	37,00	48,00	3,00	3,00	1,60	107,90	20,00	16,00
<b>11/09/2015</b>	46,00	47,90	3,00	5,00	1,90	110,00	20,00	16,00
<b>18/09/2015</b>	42,00	55,70	3,40		1,70	104,80	20,00	16,00
<b>25/09/2015</b>	38,00	50,00	3,00	2,00	1,70	105,00	25,00	20,00
<b>02/10/2015</b>	38,00	50,00	3,00	2,00	1,70	105,00	25,00	19,50
<b>09/10/2015</b>	48,00	48,80	3,00	2,10	1,70	104,50	21,70	20,00
<b>16/10/2015</b>	31,00	38,40	3,00	2,00	1,90	105,00		25,00
<b>23/10/2015</b>	53,00	50,00	3,00	6,00	1,80	105,00	28,20	25,00
<b>30/10/2015</b>	35,00	50,00	3,00	2,00	1,90	104,90	27,20	25,00
<b>06/11/2015</b>	58,00	50,00	2,70	2,10	1,40	105,20	25,00	25,00
<b>13/11/2015</b>	52,00	50,00	3,00	2,00	1,60	105,00	25,00	25,00
<b>20/11/2015</b>	47,00	50,00	3,00	2,00	1,80	105,00	25,00	25,00
<b>27/11/2015</b>	28,00	50,00	3,00	2,00	1,70	105,00	25,00	20,00
<b>04/12/2015</b>	34,00	50,00	3,00	2,00	1,80	104,90	25,00	20,00
<b>11/12/2015</b>	54,00	54,50	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00
<b>18/12/2015</b>	37,00	58,90	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00
<b>25/12/2015</b>	53,00	60,00	3,00	0,00	1,50	105,00	25,00	20,00
<b>01/01/2016</b>	53,00	65,00	3,00	0,00	1,40	105,00	25,00	20,00
<b>08/01/2016</b>	51,00	65,00	3,00	0,00	1,60	105,00	25,00	20,00
<b>17/01/2016</b>	46,00	60,00	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00
<b>22/01/2016</b>	51,00	60,00	3,00	0,00	1,60	105,00	25,00	20,00
<b>29/01/2016</b>	47,00	65,00	2,70	0,00	1,30	103,60	25,00	20,00
<b>05/02/2016</b>	38,00	65,00	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00
<b>12/02/2016</b>	57,00	65,00	3,00	0,00	1,60	105,10	25,00	20,00
<b>19/02/2016</b>	21,00	65,00	3,00	0,00	1,60	105,00	25,00	20,00
<b>11/03/2016</b>	30,00	65,0	3,0	0,00	1,00	104,80	25,00	20,00
<b>18/03/2016</b>	23,00	48,0	2,6	0,00	1,30	105,00	18,00	20,00
<b>01/04/2016</b>	33,00	48,00	3,00	0,00	1,30	105,00	17,00	20,00
<b>08/04/2016</b>	53,00	41,70	2,10	4,30	0,90	102,10	15,00	20,00
<b>15/04/2016</b>	39,00	47,00	3,00	0,00	1,60	104,80	15,00	20,00
<b>22/04/2016</b>	43,00	48,00	3,00	0,00	1,70	104,60	15,60	20,00

## Caracterização e controlo da reatividade da pasta ao sulfito

Tabela 13 – Base de dados utilizada na análise PLS referente aos parâmetros do estágio O e estágio P.

Data	Reat.	EO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	EO P	EO T	EP NaOH	EP H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	EP P	EP T
	\%	\kg.ton <sup>-1</sup>	\bar	\°C	\kg.ton <sup>-1</sup>	\kg.ton <sup>-1</sup>	\bar	\°C
<b>04/09/2015</b>	37,00	9,00	5,8	100,70	6,50	20,00	6,60	93,10
<b>11/09/2015</b>	46,00	10,00	5,9	100,00	6,50	20,80	6,90	93,00
<b>18/09/2015</b>	42,00	8,00	6	102,20	6,70	23,80	6,90	93,30
<b>25/09/2015</b>	38,00	8,00	5,9	102,00	7,00	19,20	6,90	93,20
<b>02/10/2015</b>	38,00	11,40	6	102,00	7,00	21,60	6,90	93,20
<b>09/10/2015</b>	48,00	8,00	6	100,20	7,00	25,50	7,10	92,30
<b>16/10/2015</b>	31,00	8,00	5,7	102,00	7,00	24,00	6,70	93,20
<b>23/10/2015</b>	53,00	12,00	5,6	102,00	7,00	23,20	6,70	93,10
<b>30/10/2015</b>	35,00	8,00	5,9	102,00	8,00	24,00	6,70	93,20
<b>06/11/2015</b>	58,00	8,00	5,8	102,00	8,00	26,00	5,80	86,10
<b>13/11/2015</b>	52,00	8,00	5,1	102,00	8,00	24,00	6,60	90,90
<b>20/11/2015</b>	47,00	8,00	5,4	102,00	8,00	23,90	6,60	91,80
<b>27/11/2015</b>	28,00	8,00	5,4	101,90	7,50	24,00	6,80	90,60
<b>04/12/2015</b>	34,00	6,00	5,4	101,90	7,50	24,00	6,80	92,80
<b>11/12/2015</b>	54,00	8,00	5,3	101,90	7,50	26,00	6,70	92,60
<b>18/12/2015</b>	37,00	8,00	5,3	102,00	8,00	22,00	6,70	92,20
<b>25/12/2015</b>	53,00	8,00	5,4	102,00	8,00	18,90	6,70	91,40
<b>01/01/2016</b>	53,00	8,00	5,3	101,90	8,00	18,60	6,60	91,90
<b>08/01/2016</b>	51,00	10,00	6,1	102,00	8,00	25,00	6,10	91,80
<b>17/01/2016</b>	46,00	11,80	5,4	101,90	8,50	21,10	6,50	91,40
<b>22/01/2016</b>	51,00	7,40	5,4	102,00	8,20	18,00	6,80	92,20
<b>29/01/2016</b>	47,00	10,00	4,9	100,60	8,00	20,00	6,40	92,20
<b>05/02/2016</b>	38,00	10,00	5,3	102,00	8,00	22,00	6,40	92,10
<b>12/02/2016</b>	57,00	10,00	5,3	102,00	8,00	22,00	6,50	92,10
<b>19/02/2016</b>	21,00	10,00	5,3	102,00	8,00	20,00	6,60	91,70
<b>11/03/2016</b>	30,00	10,00	5,3	100,70	8,00	22,00	6,20	91,20
<b>18/03/2016</b>	23,00	14,00	4,4	102,60	6,00	22,00	5,80	89,40
<b>01/04/2016</b>	33,00	11,60	4,8	102,00	5,50	22,00	6,40	91,40
<b>08/04/2016</b>	53,00	14,00	5,10	101,40	6,00	22,00	5,10	88,50
<b>15/04/2016</b>	39,00	10,00	4,50	102,00	6,00	22,00	6,70	92,00
<b>22/04/2016</b>	43,00	14,60	5,20	102,10	5,90	22,00	6,50	91,40



### B.3. Reatividade

#### B.3.1. Método de *Fock* e modificado

Tabela 14 – Resultados intermédios e valores do teor de massa seca das amostras analisadas segundo o método de *Fock* original.

Amostra	m <sub>cápsula</sub>	m <sub>cápsula+amostra</sub>	m <sub>amostra</sub>	m <sub>cápsula+amostra seca</sub>	m <sub>amostra seca</sub>	TMS
	\g±0,0001	\g±0,0001	\g±0,0001	\g±0,0001	\g±0,0001	\%
03/07/2015	58,5700	59,9149	1,3449	59,8141	1,2441	92,5
	58,5696	59,7681	1,1985	59,6829	1,1133	92,9
06/11/2015	61,7448	62,5788	0,8340	62,5164	0,7716	92,5
	56,6229	57,8068	1,1839	57,7213	1,0984	92,8
27/11/2015	58,7427	59,9255	1,1828	59,8479	1,1052	93,4
	26,5774	27,1564	0,5790	27,1162	0,5388	93,1
04/12/2015	58,7424	59,7833	1,0409	59,7056	0,9632	92,5
	28,8791	29,6113	0,7322	29,5594	0,6803	92,9
26/12/2015	61,7466	62,4072	0,6606	62,3610	0,6144	93,0
	61,7447	62,5762	0,8315	62,5387	0,7940	95,5
18/02/2016	59,6213	61,1958	1,5745	61,0784	1,4571	92,5
	59,6213	60,8059	1,1846	60,7237	1,1024	93,1
12/04/2016	56,6230	57,2619	0,6389	57,2198	0,5968	93,4
	56,6232	57,6669	1,0437	57,6247	1,0015	96,0

Tabela 15 – Resultados intermédios e valores do teor de massa seca das amostras analisadas segundo o método de *Fock* modificado.

Amostra	m <sub>cápsula</sub>	m <sub>cápsula+amostra</sub>	m <sub>amostra</sub>	m <sub>cápsula+amostra seca</sub>	m <sub>amostra seca</sub>	TMS
	\g±0,0001	\g±0,0001	\g±0,0001	\g±0,0001	\g±0,0001	\%
03/07/2015	28,7560	29,4866	0,7306	29,4275	0,6715	91,9
	59,6219	60,7808	1,1589	60,6931	1,0712	92,4
06/11/2015	32,9281	33,3458	0,4177	33,3130	0,3849	92,1
	56,6235	57,6647	1,0412	57,5835	0,96	92,2
27/11/2015	59,6218	60,1147	0,4929	60,0801	0,4583	93,0
	58,5699	59,8836	1,3137	59,7958	1,2259	93,3
04/12/2015	58,7426	59,8332	1,0906	59,7438	1,0012	91,8
	59,6215	60,7716	1,1501	60,6918	1,0703	93,1
26/12/2015	58,5690	59,4025	0,8335	59,3387	0,7697	92,3
	58,5700	59,6444	1,0744	59,6027	1,0327	96,1
18/02/2016	56,6229	57,6652	1,0423	57,5911	0,9682	92,9
	58,7423	60,2101	1,4678	60,1093	1,367	93,1
12/04/2016	58,7422	59,4328	0,6906	59,3871	0,6449	93,4
	58,7430	59,5426	0,7996	59,5088	0,7658	95,8

## Caracterização e controlo da reatividade da pasta ao sulfito

Tabela 16 – Valores intermédios e resultados de reatividade das amostras analisadas segundo o método de *Fock* original.

Amostra	m <sub>inicial</sub>	m <sub>amostra seca</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	V <sub>tiossulfato</sub>	N <sub>dicromato</sub>	M <sub>celulose regenerada</sub>	Fator de diluição	Reatividade
	\g±0,0001	\g±0,0001	\g±0,0001	\g±0,01	\L±0,0001	\mol	\g	\g.g <sup>-1</sup>	\%
03/07/2015	0,5012	0,4636	100,8317	10,43	0,01170	0,00068	0,03	9,67	57,3
	0,5017	0,4660	100,4107	10,41	0,01065	0,00077	0,03	9,65	64,3
06/11/2015	0,5008	0,4633	100,6986	10,4	0,01185	0,00066	0,03	9,68	56,3
	0,5022	0,4659	100,197	10,34	0,01270	0,00059	0,02	9,69	50,0
27/11/2015	0,5012	0,4683	100,6108	10,40	0,01190	0,00066	0,03	9,67	55,3
	0,5009	0,4661	100,5765	10,41	0,01060	0,00077	0,03	9,66	64,8
04/12/2015	0,4997	0,4624	100,7744	11,48	0,01065	0,00077	0,03	8,78	59,0
	0,5009	0,4654	99,1714	10,47	0,01290	0,00058	0,02	9,47	47,5
26/12/2015	0,5011	0,4661	100,8013	10,42	0,01000	0,00082	0,03	9,67	69,1
	0,5026	0,4799	100,2786	10,41	0,01005	0,00082	0,03	9,63	66,5
18/02/2016	0,5011	0,4637	100,4327	10,38	0,01280	0,00058	0,02	9,68	49,4
	0,5014	0,4666	100,3581	10,40	0,01230	0,00063	0,03	9,65	52,5
12/04/2016	0,5025	0,4694	100,2943	10,37	0,01245	0,00061	0,02	9,67	51,3
	0,5033	0,4830	100,3699	10,45	0,01340	0,00053	0,02	9,60	43,0

Tabela 17 – Valores intermédios e resultados de reatividade das amostras analisadas segundo o método de *Fock* modificado.

Amostra	m <sub>inicial</sub>	m <sub>amostra seca</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	V <sub>tiossulfato</sub>	N <sub>dicromato</sub>	M <sub>celulose regenerada</sub>	Fator de diluição	Reatividade
	\g±0,0001	\g±0,0001	\g±0,0001	\g±0,01	\L±0,0001	\mol	\g	\g.g <sup>-1</sup>	\%
03/07/2015	0,5019	0,4613	100,2714	10,71	0,00580	0,00118	0,05	9,36	96,9
	0,5024	0,4644	100,7082	10,56	0,00690	0,00108	0,04	9,54	90,3
06/11/2015	0,5054	0,4657	100,6125	10,60	0,00705	0,00107	0,04	9,49	88,6
	0,5018	0,4627	100,5802	10,60	0,00715	0,00106	0,04	9,49	88,4
27/11/2015	0,5024	0,4671	100,5122	10,52	0,00735	0,00105	0,04	9,55	86,8
	0,5015	0,4680	100,6836	10,73	0,00540	0,00121	0,05	9,38	98,5
04/12/2015	0,5001	0,4591	100,2447	10,62	0,00675	0,00110	0,04	9,44	91,5
	0,5000	0,4653	100,5922	10,67	0,00590	0,00117	0,05	9,43	96,0
26/12/2015	0,5018	0,4642	100,5766	10,57	0,00750	0,00103	0,04	9,52	85,9
	0,5004	0,4648	100,5479	10,57	0,00820	0,00097	0,04	9,51	80,8
18/02/2016	0,5010	0,4654	100,8094	10,69	0,00620	0,00114	0,05	9,43	94,0
	0,5014	0,4670	100,2069	10,66	0,00670	0,00110	0,04	9,40	89,9
12/04/2016	0,5031	0,4656	100,3371	10,54	0,00550	0,00120	0,05	9,52	99,7
	0,5025	0,4676	100,2362	10,50	0,00740	0,00104	0,04	9,55	86,2

## Caracterização e controlo da reatividade da pasta ao sulfito

Tabela 18 – Valores de reatividade das amostras seleccionadas segundo os registos da empresa e valores médios do mesmo parâmetro para as análises realizadas segundo o método de *Fock* e o método de *Fock* modificado.

Amostra	9% BD	9%	12%
03/07/2015	71,0	60,8	93,6
06/11/2015	58,0	53,1	88,5
27/11/2015	28,0	60,0	92,6
04/12/2015	34,0	53,2	93,8
26/12/2015		67,8	83,4
18/02/2016	62,0	51,0	91,9
12/04/2016		47,1	93,0

### B.3.2. Expansão e Absorção

Tabela 19 – Valores intermédios e resultados de expansão das amostras analisadas.

Amostra	nº de placas	Esp <sub>amostra</sub>	Esp <sub>amostra+NaOH</sub>	Expansão
		\cm±0,05	\cm±0,05	\%
03/07/2015	15	2,20	9,95	352,27
06/11/2015	15	2,20	10,55	379,55
27/11/2015	15	2,25	10,70	375,56
04/12/2015	15	2,10	10,25	388,10
26/12/2015	15	2,15	10,05	367,44
18/02/2016	12	1,65	7,90	378,79
12/04/2016	15	2,65	11,85	347,17

Tabela 20 – Valores intermédios e resultados de absorção das amostras analisadas.

Amostra	nº de placas	m <sub>aparelho</sub>	m <sub>aparelho+amostra</sub>	m <sub>amostra</sub>	m <sub>aparelho+amostra+NaOH</sub>	m <sub>NaOH</sub>	Absorção
		\g±0,01	\g±0,01	\g±0,01	\g±0,01	\g±0,01	\%
03/07/2015	15	366,94	400,57	33,63	603,35	202,78	602,97
06/11/2015	15	366,99	400,78	33,79	612,81	212,03	627,49
27/11/2015	15	366,99	401,61	34,62	617,71	216,1	624,21
04/12/2015	15	366,95	400,5	33,55	607,71	207,21	617,62
26/12/2015	15	367,05	400,22	33,17	599,29	199,07	600,15
18/02/2016	12	366,97	393,36	26,39	552,71	159,35	603,83
12/04/2016	15	366,96	407,97	41,01	642,7	234,73	572,37

## Caracterização e controlo da reatividade da pasta ao sulfito

### **B.3.3. Filtrabilidade**

Tabela 21 – Valores intermédios e resultados dos ensaios realizados para afinar o método da Filtrabilidade.

Tamanho	CS2	T25	T50	T75	T100	T125	T150	T1	T2	Filtrabilidade
	\mL	\s±1	\s±1	\s±1	\s±1	\s±1	\s±1	\s±1	\s±1	\s±1
Pequeno	11,5							0	0	NF
Médio	11,5							0	0	NF
Pequeno	12							0	0	NF
Médio	12							0	0	NF
Pequeno	13	13	24	34	47	61	91	11	30	19
Médio	13	11	20	30	41	54	71	9	17	8
Médio	13	8	20	34	53	76	116	12	40	28
Médio	13	11	28	51	89	157	318	17	161	144
Pequeno	14	10	16	22	28	36	44	6	8	2
Médio	14	10	17	24	32	41	51	7	10	3
Médio	14	9	18	26	35	46	59	9	13	4
Médio	14	8	16	23	30	38	48	8	10	2

Tabela 22 – Valores intermédios e resultados de Filtrabilidade das amostras de pasta solúvel analisadas.

Amostra	T25	T50	T75	T100	T125	T150	T1	T2	Filtrabilidade
	\s±1	\s±1	\s±1	\s±1	\s±1	\s±1	\s±1	\s±1	\s±1
03/07/2015	8	13	18	24	30	37	5	7	2
	8	13	19	26	32	41	5	9	4
30/09/2016	13	36	78	172	416		23	-416	NF
	11	26	45	74	120	218	15	98	83
06/11/2015	10	21	36	54	78	137	11	59	48
	10	24	40	63	104	179	14	75	61
27/11/2015	8	16	24	33	41	59	8	18	10
	9	16	22	30	39	50	7	11	4
04/12/2015	10	21	33	49	72	107	11	35	24
	10	21	36	56	87	135	11	48	37
26/12/2015	7	13	19	25	32	41	6	9	3
	8	13	18	25	31	38	5	7	2
18/02/2016	9	18	26	35	46	59	9	13	4
	8	16	23	30	38	48	8	10	2
12/04/2016	9	16	24	31	39	49	7	10	3
	10	17	25	32	40	49	7	9	2

## C. Figuras auxiliares

### C.1. Análise Multivariável

#### C.1.1. Análise PCA

Depois de tratados os valores da base de dados referente à Tabela 10 e lançados no programa *The Unscrambler X*, os resultados obtidos foram esquematizados na Figura 30.

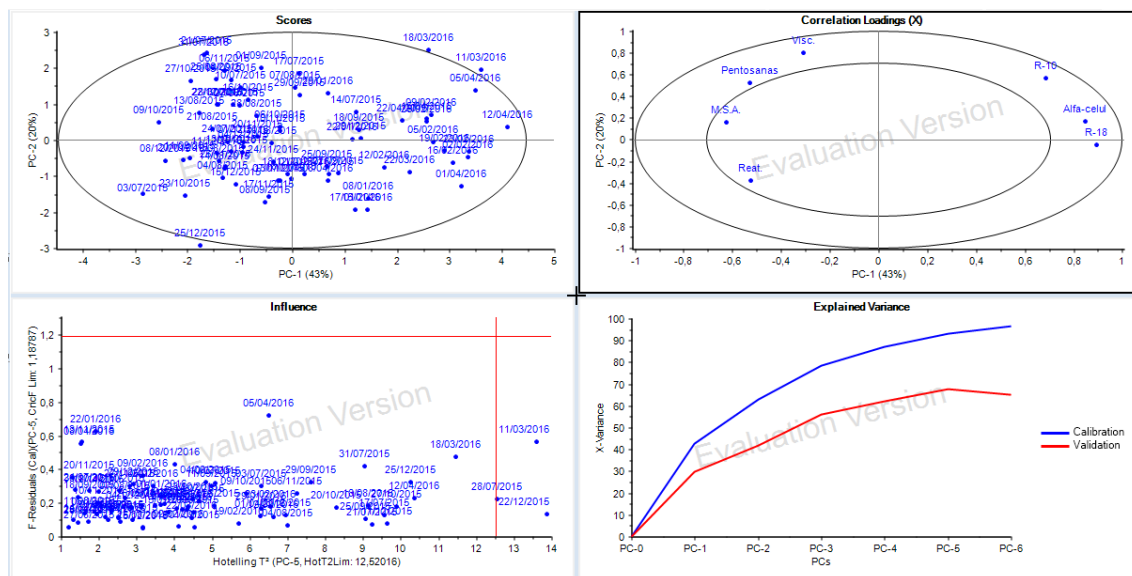


Figura 30 – Primeiro overview do programa na análise PCA.

Por análise dos gráficos *Influence* e *Scores* foram excluídas as amostras referentes aos dias 28/07/2015, 22/12/2015 e 11/03/2016, e obteve-se os resultados demonstrados na Figura 31.

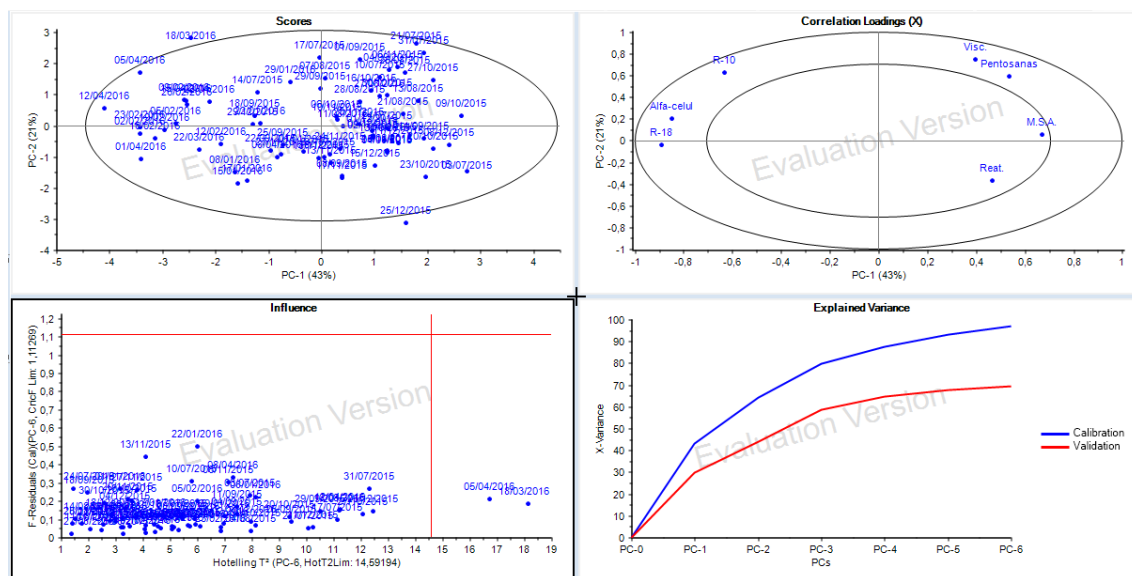


Figura 31 – Segundo overview do programa na análise PCA.

## Caracterização e controlo da reatividade da pasta ao sulfato

Nesta fase, numa análise semelhante à anterior foram excluídos os dias 18/03/2016 e 05/04/2016, e mais uma vez os resultados foram registados por meio da Figura 32.

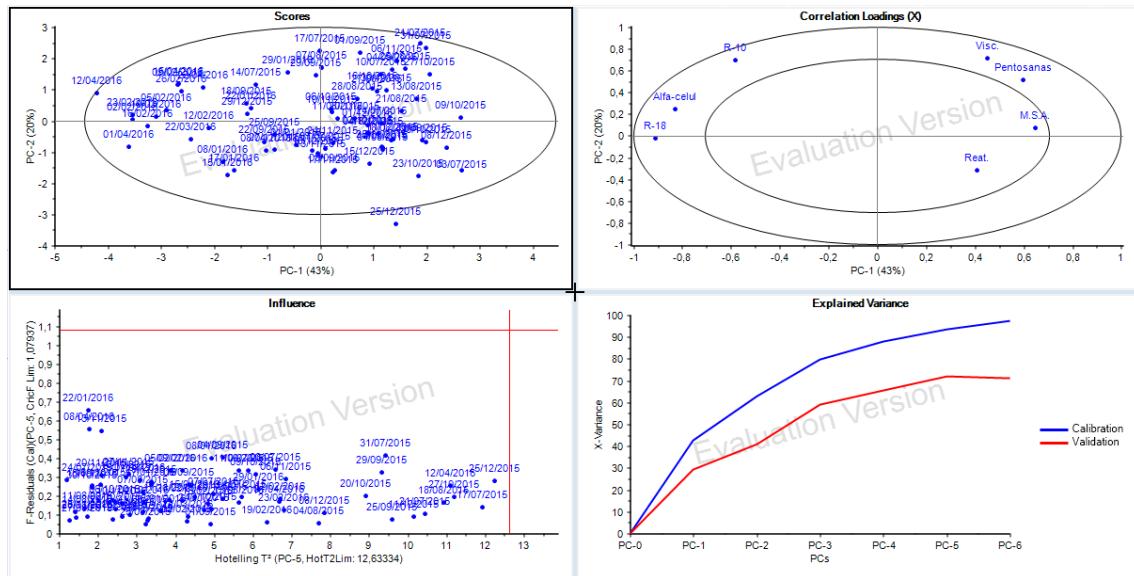


Figura 32 – Terceiro overview do programa na análise PCA

Foi ainda excluído o dia 25/12/2016 por análise do gráfico *Scores* e obtidos os resultados apresentados na Secção 3.2.1., a versão final da análise PCA.

### C.1.2. Análise PLS

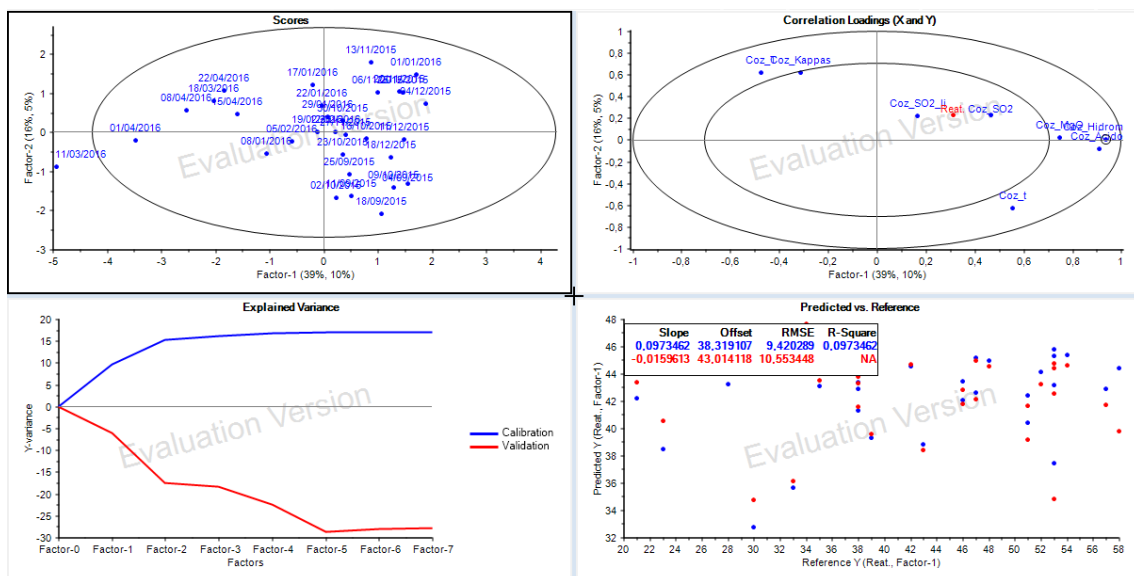


Figura 33 – Overview da análise PLS realizada apenas aos parâmetros referentes ao cozimento.

## Caracterização e controlo da reatividade da pasta ao sulfito

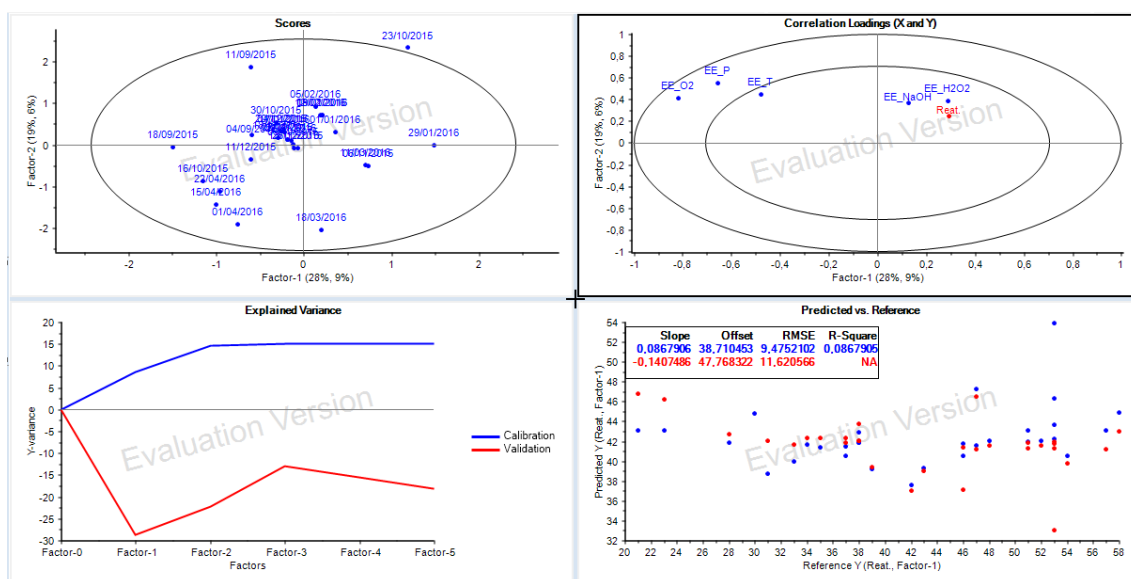


Figura 34 – Overview da análise PLS realizada apenas aos parâmetros referentes ao estágio E.

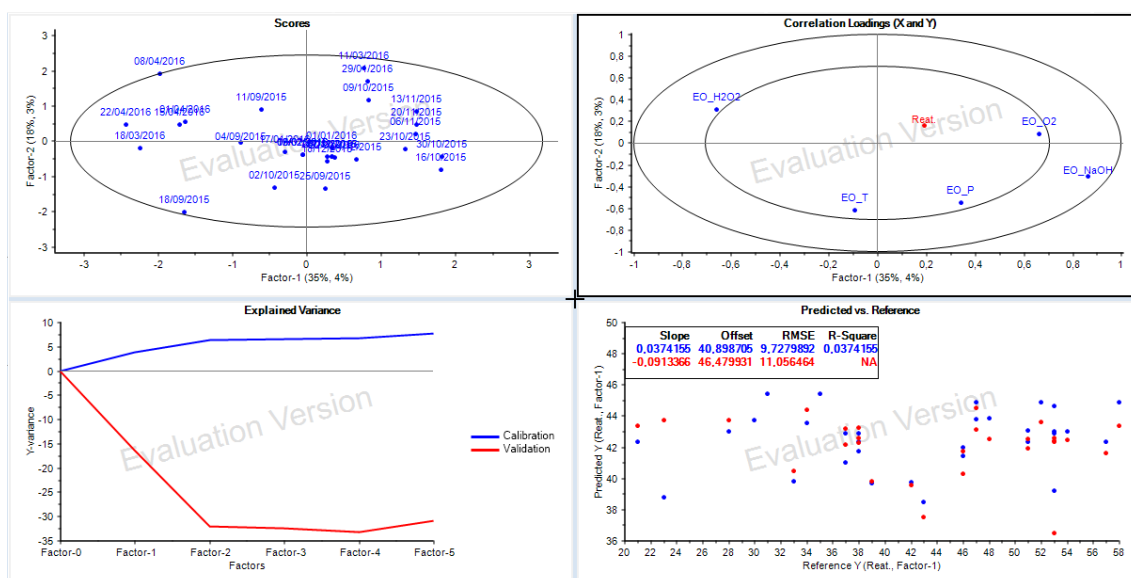


Figura 35 – Overview da análise PLS realizada apenas aos parâmetros referentes ao estágio O.

## Caracterização e controlo da reatividade da pasta ao sulfito

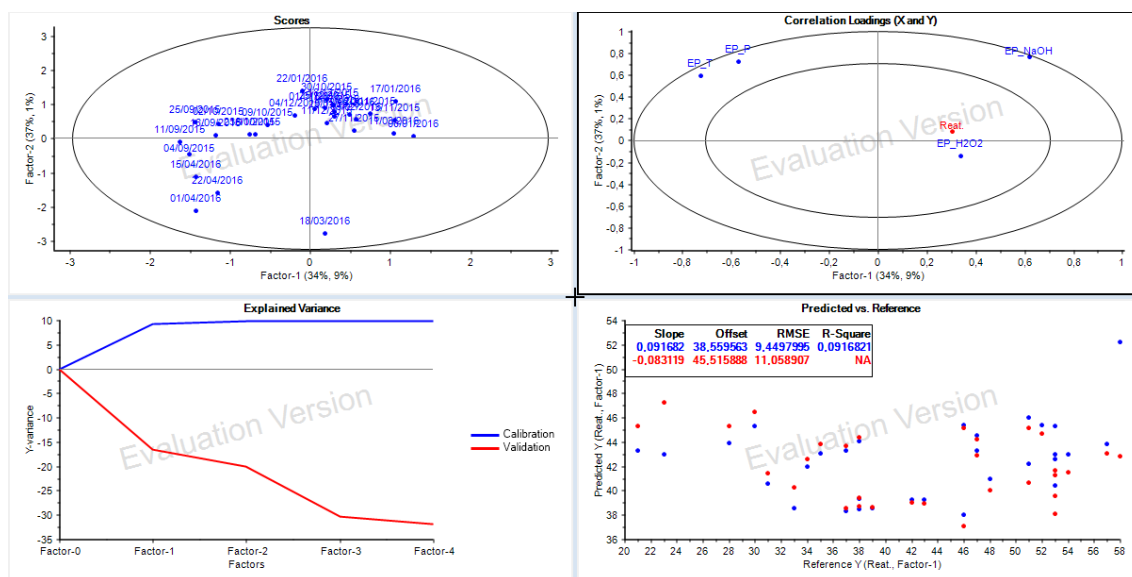


Figura 36 – Overview da análise PLS realizada apenas aos parâmetros referentes ao estágio P.

## C.2. Reatividade

### C.2.1. Expansão e Absorção

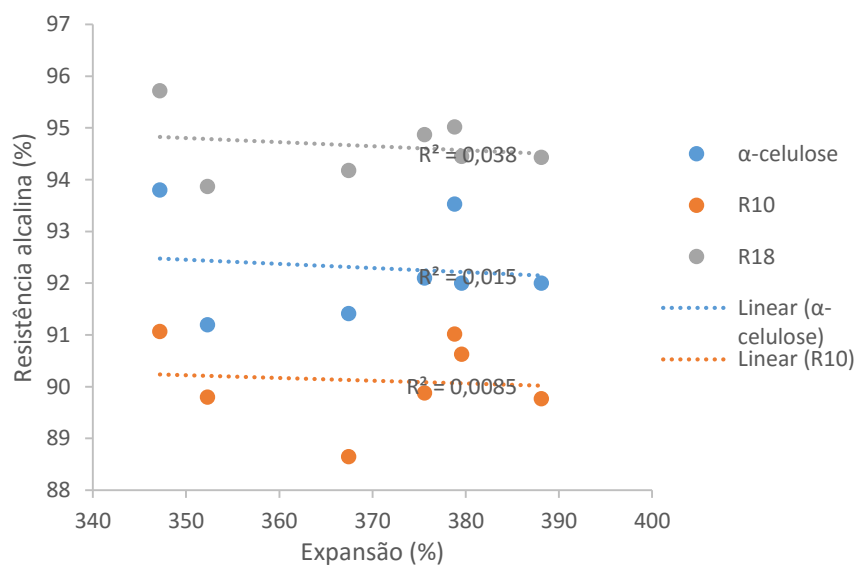


Figura 37 – Representação gráfica da  $\alpha$ -celulose, R-10 e R-18 em função da expansão da pasta solúvel.



## Caracterização e controlo da reatividade da pasta ao sulfito

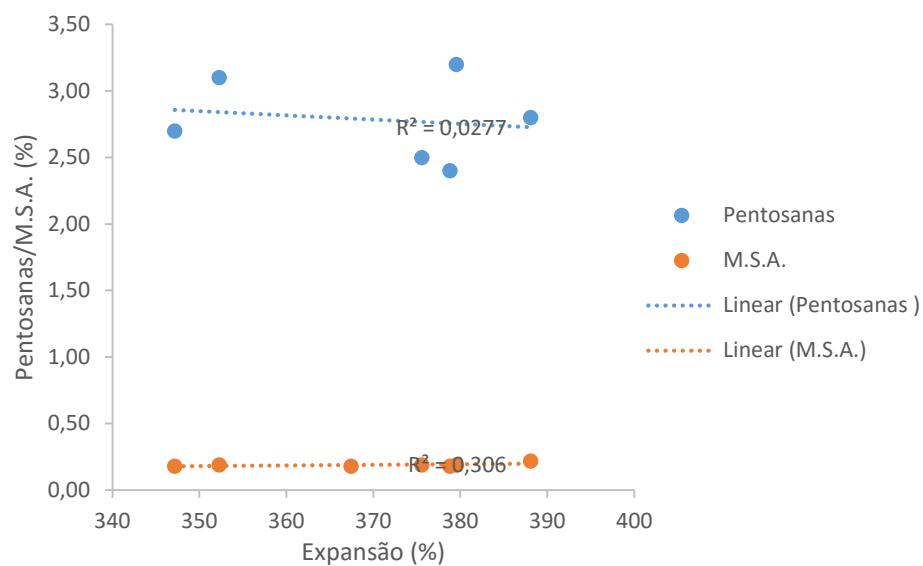


Figura 38 – Representação gráfica do teor de pentosanas e massa solúvel em acetona em função da expansão da massa solúvel.

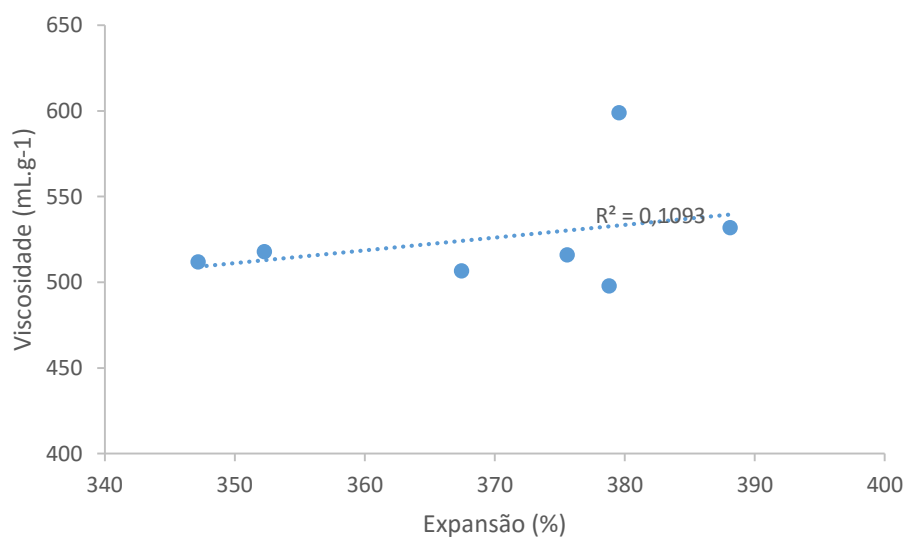


Figura 39 – Representação gráfica de viscosidade em função da expansão da pasta solúvel.

## Caracterização e controlo da reatividade da pasta ao sulfito

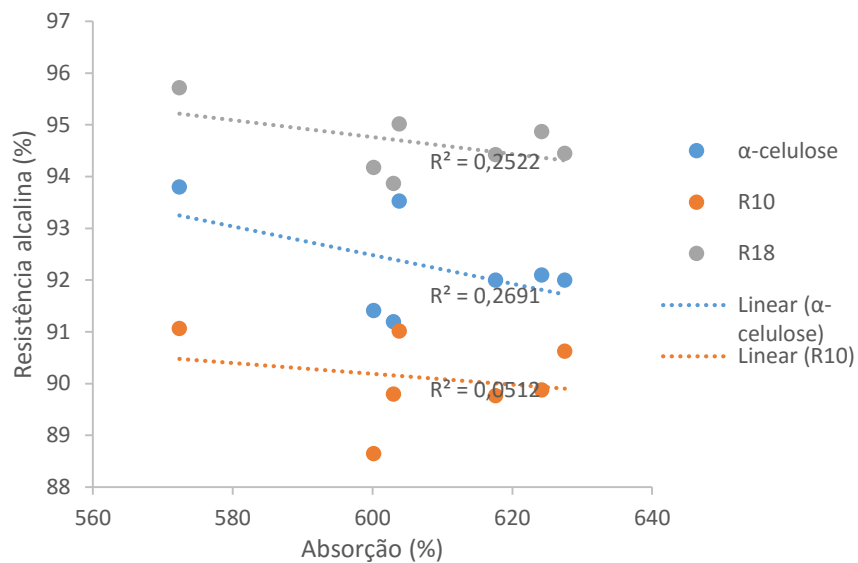


Figura 40 - Representação gráfica da  $\alpha$ -celulose, R-10 e R-18 em função da absorção da pasta solúvel.

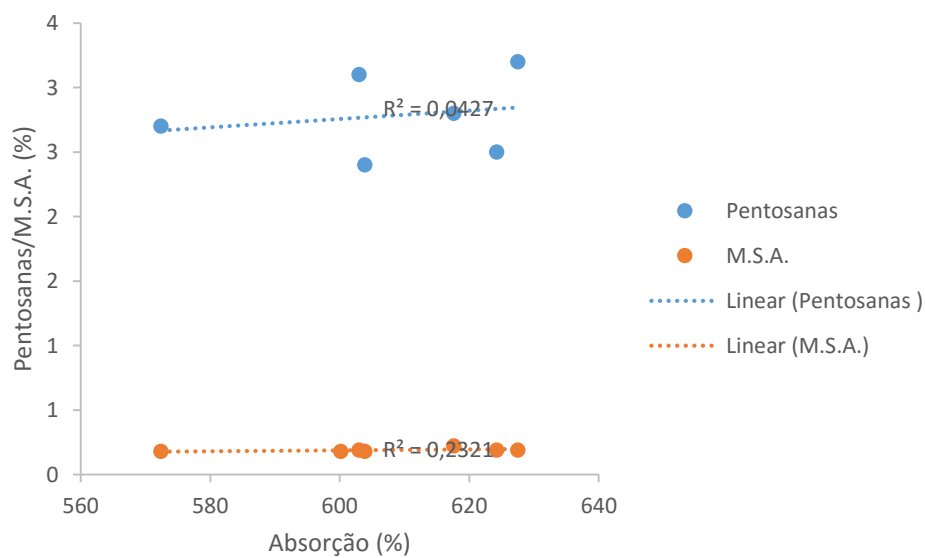


Figura 41 – Representação gráfica do teor de pentosanas e massa solúvel em acetona em função da absorção da massa solúvel.

### C.2.2. Filtrabilidade

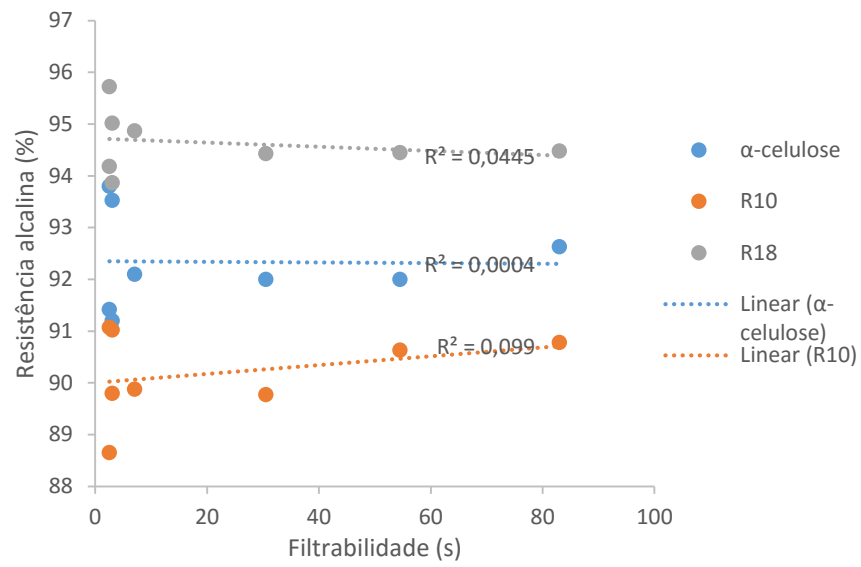


Figura 42 – Representação gráfica da  $\alpha$ -celulose, R-10 e R-18 em função da filtrabilidade da pasta solúvel.